

**Dialog eLink:** [Order File History](#)

1/69/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2008 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0012651804

WPI Acc no: 2002-501290/200254

Related WPI Acc No: 2001-603066

XRAM Acc no: C2002-142344

**Application of edible Chinese holley leaf**

Patent Assignee: CHEN H (CHEN-I)

Inventor: CHEN H

Patent Family ( 2 patents, 1 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
CN 1344503	A	20020417	CN 1997109124	A	19970530	200254	B
			CN 2001133274	A	19970530		
CN 1153522	C	20040616	CN 2001133274	A	19970530	200612	E

Priority Applications (no., kind, date): CN 1997109124 A 19970530; CN 2001133274 A 19970530

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
CN 1344503	A	ZH		0	Division of application CN 1997109124

CN A

NOVELTY - Two years old branch of paper mulberry is cut, soaked with active protein liquid and planted and the paper mulberry in growth period is sprayed with active protein liquid to replenish nitrogen. The leaf of paper mulberry, which contains amino acid in free state up to 30.1%, is fermented and hydrolyzed to make its nutrients easy to be absorbed and its calcium matter to be saccharified. The product is good for the growth of bone and may be used as feedstuff for pig and chicken and to produce health food.

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** APPLY; EDIBLE; CHINESE; LEAF

**Class Codes**

**International Patent Classification**

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A23K-0001/14	A	I		R	20060101
A23K-0001/14	C	I		R	20060101

**Dialog eLink: Order File History**

1/69/2

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2008 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0007806222 *Drawing available*

WPI Acc no: 1996-433793/199643

XRAM Acc no: C1996-136193

**Halogen-contg. flame-retardant polyethylene terephthalate resin compsn. - comprises polyethylene terephthalate resin produced with germanium catalyst, halogen-contg. flame-retardant for superior flame retardance, mechanical strength etc.**

Patent Assignee: KANEBUCHI KAGAKU KOGYO KK (KANF); KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KK (KANF)

Inventor: HIROBE K; MATSUMOTO K; MIHOICHI M; OHARA Y

Patent Family ( 25 patents, 10 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
WO 1996028512	A1	19960919	WO 1996JP552	A	19960307	199643	B
JP 8245860	A	19960924	JP 199579705	A	19950310	199648	E
JP 8245861	A	19960924	JP 199579706	A	19950310	199648	E
JP 8245862	A	19960924	JP 199579702	A	19950310	199648	E
JP 8245863	A	19960924	JP 199579703	A	19950310	199648	E
JP 8245864	A	19960924	JP 199579701	A	19950310	199648	E
JP 8245865	A	19960924	JP 199579704	A	19950310	199648	E
JP 9003159	A	19970107	JP 1995180666	A	19950622	199711	E
EP 763567	A1	19970319	EP 1996905017	A	19960307	199716	E
			WO 1996JP552	A	19960307		
JP 9087498	A	19970331	JP 1995244695	A	19950922	199723	E
JP 9095602	A	19970408	JP 1995254040	A	19950929	199724	E
JP 9104808	A	19970422	JP 1995286628	A	19951006	199726	E
US 5866672	A	19990202	WO 1996JP552	A	19960307	199912	E
			US 1997732440	A	19970619		
JP 3146132	B2	20010312	JP 1995180666	A	19950622	200116	E
JP 3146142	B2	20010312	JP 1995286628	A	19951006	200116	E
JP 3155178	B2	20010409	JP 1995254040	A	19950929	200122	E
JP 3212848	B2	20010925	JP 1995244695	A	19950922	200162	E
JP 3215281	B2	20011002	JP 199579701	A	19950310	200164	E

JP 3215282	B2	20011002	JP 199579702	A	19950310	200164	E
JP 3215283	B2	20011002	JP 199579703	A	19950310	200164	E
JP 3215284	B2	20011002	JP 199579704	A	19950310	200164	E
JP 3215285	B2	20011002	JP 199579705	A	19950310	200164	E
JP 3215286	B2	20011002	JP 199579706	A	19950310	200164	E
CN 1153522	A	19970702	CN 1996190457	A	19960307	200306	E
			WO 1996JP552	A	19960307		
CN 1076366	C	20011219	CN 1996190457	A	19960307	200512	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 199579701 A 19950310; JP 199579702 A 19950310; JP 199579703 A 19950310; JP 199579704 A 19950310; JP 199579705 A 19950310; JP 199579706 A 19950310; JP 1995180666 A 19950622; JP 1995244695 A 19950922; JP 1995254040 A 19950929; JP 1995286628 A 19951006

#### Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes	
WO 1996028512	A1	JA	111	0		
National Designated States,Original	CA CN US					
Regional Designated States,Original	BE DE FR GB IT NL					
JP 8245860	A	JA	13	0		
JP 8245861	A	JA	12	0		
JP 8245862	A	JA	14	0		
JP 8245863	A	JA	14	0		
JP 8245864	A	JA	13	0		
JP 8245865	A	JA	14	0		
JP 9003159	A	JA	12	0		
EP 763567	A1	EN	78	0	PCT Application	WO 1996JP552
					Based on OPI patent	WO 1996028512
Regional Designated States,Original	BE DE FR GB IT NL					
JP 9087498	A	JA	14	0		
JP 9095602	A	JA	14			
JP 9104808	A	JA	13	0		
US 5866672	A	EN			PCT Application	WO 1996JP552
					Based on OPI patent	WO 1996028512

JP 3146132	B2	JA	12		Previously issued patent	JP 09003159
JP 3146142	B2	JA	13		Previously issued patent	JP 09104808
JP 3155178	B2	JA	14		Previously issued patent	JP 09095602
JP 3212848	B2	JA	13		Previously issued patent	JP 09087498
JP 3215281	B2	JA	14		Previously issued patent	JP 08245864
JP 3215282	B2	JA	14		Previously issued patent	JP 08245862
JP 3215283	B2	JA	14		Previously issued patent	JP 08245863
JP 3215284	B2	JA	14		Previously issued patent	JP 08245865
JP 3215285	B2	JA	12		Previously issued patent	JP 08245860
JP 3215286	B2	JA	12		Previously issued patent	JP 08245861
CN 1153522	A	ZH			PCT Application	WO 1996JP552
					Based on OPI patent	WO 1996028512

#### Alerting Abstract WO A1

A flame-retardant polyethylene terephthalate resin compsn. comprises (A) 100 pts. wt. a polyethylene terephthalate resin composed of mainly ethylene terephthalate units and produced by use of Ge cpd. catalyst, (B) 1-60 pts. wt. halogen-contg. flame retardant, (C) 0.05-20 pts. wt. at least one cpd. selected from the gp. of epoxy cpd. with 2 or more epoxy gps. in the molecule and carbodiimide cpd., (D) 1-20 pts. wt. Sb cpd., and (E) 0-150 pts. wt. reinforcing filler. Also claimed are the following resin compsns. comprising: (A) of the already defined amt. and constituent(s), (B') 1-60 pts. wt. a halogen-contg. flame retardant with 2 or more epoxy gps. in the molecule, (D) and (E); (A), (B) 1-60, partic. 1-50, pts. wt. at least one resin chosen from halogenated polystyrene resin and halogenated alpha-methylstyrene resin of formula (I), (C) 0.05-20 pts. wt. epoxy cpd. with 2 or more epoxy gps.; (A), (B) 1-60 pts. wt. halogenated bisphenol epoxy resin with structure as in formula (X), halogenation rate > 10 wt.% and softening point 85-190(deg)C, (C) 0.05-20 pts. wt. at least one non-halogen-contg. epoxy cpd. with 2 or more epoxy gps. in the molecule, (D) and (E); (A), (B) halogenated bisphenol epoxy resin with structure as in formula (X), (C) 0.05-20 pts. wt. carbodiimide cpd., (D) and (E); (A), (B) 1-60 pts. wt. macromolecular halogenated bisphenol phenoxy resin with structure as in formula (XI), halogenation rate < 30 wt.%, (C) non-halogen-contg. epoxy cpd., (D) and (E); (A), (B) halogenated bisphenol phenoxy resin with structure as in formula (XI), (C) 0.05-20 pts. wt. carbodiimide, (D) and (E); (A), (B) halogenated styrene resin of formula (I), halogenated epoxy cpd. with structure as in formula (XII), halogenation rate > 10 wt.% and epoxy equivs. 700-2500, (D) and (E) in which total wt. of components (B) and (C) is 5-50 pts. wt. w.r.t. 100 pts. wt. (A), wt. ratio (B)/(C) being 80/20-5/95, together with > 4 pts. wt. (C), 0.12-20 pts. wt. (D) and 0-150 pts. wt. (E); (A), (B) halogenated phenoxy resin with structure as in formula (XIII), halogenation rate > 30 wt.% and epoxy equivs. > 4000, (C) halogenated epoxy cpd. with structure as in formula (XIV), (D) and (E) in which, w.r.t. 100 pts. wt. (A), total wt. of (B) and (C) is 5-50 pts. wt., wt. ratio of (B)/(C) being 90/10-1/99, together with 3 pts. wt. (C), 0.1-20 pts.

wt. (D) and 0-150 pts. wt. (E); and (A), (b) 1-60 pts. wt. halogenated epoxy cpd. with structure as in formula (XV), halogenation rate > 10 wt.% and epoxy equivalents. 1500-6000. R = H or CH<sub>3</sub>; X = halo; m = 1-5; n = average degree of polymerisation; X = at least one of them being halo and the others H or halo; Y = 1-10C alkylene, alkylidene, cycloalkane, carbonyl, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- or a direct bond; r = average degree of polymerisation; X = at least one of them being halo and the others H or halo; s = average degree of polymerisation > 12; X = H or halo; t = average degree of polymerisation; X = H or halo; Y = 1-10C alkylene; alkylidene, cycloalkane, carbonyl, -O-, -S-, or -SO<sub>2</sub>-; u = average degree of polymerisation being 12-150; H = H or halo; Y = 1-10C alkylene, alkylidene, cycloalkane, carbonyl, -O-, -S-, or -SO<sub>2</sub>-; v = average degree of polymerisation; X = H or halo; Y = 1-10C alkylene, alkylidene, cycloalkane, carbonyl, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- or a direct bond; w = average degree of polymerisation.

USE - The resin compositions may be used for manufacturing fibre, film, sheet as well as moulded products, e.g. machine, electrical and electronic parts.

ADVANTAGE - The resin compositions have excellent flame retardance, mechanical strength and resistance to moist heat, and in particular after adding the optional inorganic compound and/or crystallisation accelerator, superior mould release characteristics and shortened moulding cycle are achievable.

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** HALOGEN; CONTAIN; FLAME; RETARD; POLYETHYLENE; TEREPHTHALATE; RESIN; COMPOSITION; COMPRISE; PRODUCE; GERMANIUM; CATALYST; SUPERIOR; MECHANICAL; STRENGTH

#### Class Codes

##### International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date			
C08G-0059/08	A	I	L	R	20060101			
C08G-0059/30	A	I	L	R	20060101			
C08G-0059/40	A	I	L	R	20060101			
C08G-0063/181	A	I	L	R	20060101			
C08G-0063/183	A	I	L	R	20060101			
C08G-0063/82	A	I	L	R	20060101			
C08G-0063/85	A	I	L	R	20060101			
C08G-0063/86	A	I	L	R	20060101			
C08K-0003/00	A	I	F	R	20060101			
C08K-0003/22	A	I	F	R	20060101			
C08K-0003/22	A	I	L	R	20060101			
C08K-0003/34	A	I	L	R	20060101			
C08K-0005/00	A	I		R	20060101			

C08K-0005/15	A	I		R	20060101		
C08K-0005/1515	A	I	L	R	20060101		
C08K-0005/29	A	I	L	R	20060101		
C08K-0007/02	A	I	L	R	20060101		
C08L-0025/00	A	I	L	R	20060101		
C08L-0025/18	A	I	L	R	20060101		
C08L-0063/00	A	I	L	R	20060101		
C08L-0067/00	A	I	L	R	20060101		
C08L-0067/02	A	I	L	R	20060101		
C08L-0067/02	A	I		R	20060101		
C08L-0071/00	A	I	L	R	20060101		
C08L-0071/08	A	I	L	R	20060101		
C08L-0071/10	A	I	L	R	20060101		
C08L-0071/12	A	I	L	R	20060101		
C08G-0059/00	C	I	L	R	20060101		
C08G-0063/00	C	I	L	R	20060101		
C08K-0003/00	C	I	F	R	20060101		
C08K-0003/00	C	I	L	R	20060101		
C08K-0005/00	C	I	L	R	20060101		
C08K-0005/00	C	I		R	20060101		
C08K-0007/00	C	I	L	R	20060101		
C08L-0025/00	C	I	L	R	20060101		
C08L-0063/00	C	I	L	R	20060101		
C08L-0067/00	C	I	L	R	20060101		
C08L-0067/00	C	I		R	20060101		
C08L-0071/00	C	I	L	R	20060101		

US Classification, Issued: 528305000, 528271000, 528272000, 528309000

File Segment: CPI

DWPI Class: A13; A21; A23; F01; L03

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A07; A05-A01B; A05-E04B; A08-F02; A08-M10; F01-D04A; F03-C03B; F03-C03C ; L03-D05A

### Chemical Indexing

Derwent Registry Numbers: 1527-U

Specific Compound Numbers: R01527; R01527; R00708; R00673

Derwent Chemistry Resource Numbers: (Linked) 129340-USE; 129799-USE; 1622-DIS;

368-DIS; 129340; 129340; 368; 1622

(Unlinked) 129340-U; 129799-U

Key Word Indexing

\*1\* 129340-USE 129799-USE 1622-DIS 368-DIS

Polymer Indexing

(01)

\*001\* 018; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90

E21 E00; L9999 L2506-R; L9999 L2186-R

\*002\* 018; ND04; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q7885-R; B9999 B4239; B9999 B4091-R

B3838 B3747; B9999 B4682 B4568; B9999 B4717 B4706 B4568; B9999 B3509

B3485 B3372; B9999 B5367 B5276; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747;

K9892

\*003\* 018; Ge 4A; C999 C306

\*004\* 018; 7A-R; A999 A248-R; A999 A771

\*005\* 018; Sb 5A; G2482 D00 F20 O- 6A Sb 5A R01527-R 129340-R; A999 A248-R;

A999 A771

\*006\* 018; A999 A748; A999 A497 A486

\*007\* 018; G2891 D00 Si 4A; A999 A419; S9999 S1070-R

(02)

\*001\* 018; P0464-R D01 D22 D42 F47

\*002\* 018; ND04; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q7885-R; B9999 B4239; B9999 B4091-R

B3838 B3747; B9999 B4682 B4568; B9999 B4717 B4706 B4568; B9999 B3509

B3485 B3372; B9999 B5367 B5276; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747;

K9892

\*003\* 018; F96; A999 A157-R

\*004\* 018; 7A-R; A999 A248-R; A999 A771

\*005\* 018; Sb 5A; G2482 D00 F20 O- 6A Sb 5A R01527-R 129340-R; A999 A248-R;

A999 A771

\*006\* 018; A999 A748; A999 A497 A486

\*007\* 018; G2891 D00 Si 4A; A999 A419; S9999 S1070-R

(03)

\*001\* 018; G1570-R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A

; G1150-R G1149 G1092 D01 D18 D76 F32 F30 D11 D10 D19 D32 D50 D69 F34

F00 F61 D13-R F23 7A-R; A999 A782; A999 A248-R; P0464-R D01 D22

D42

F47; H0022 H0011; P0986 P0964 H0293 F34 D01 D11 D10 D18 F26;

S9999

S1285-R; S9999 S1581; S9999 S1070-R; S9999 S1434

\*002\* 018; B9999 B5629 B5572; B9999 B5094 B4977 B4740

(04)

\*001\* 018; G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 R00708-R 368-R; H0000; H0011-R; M9999 M2222-R; P1741; P1752

\*002\* 018; G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D89 R00673-R 1622-R; H0011-R; H0000; M9999 M2222-R; P1741

\*003\* 018; 7A-R; H0157

(05)

\*001\* 018; P0953 P0839 P0964 H0260 F34 F41 D01 D63; A999 A782; A999  
A748

?



[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C08L 67/02  
C08K 5/02 C08K 5/29  
C08K 3/22

[21] 申请号 96190457.7

[43]公开日 1997 年 7 月 2 日

[11] 公开号 CN 1153522A

[22]申请日 96.3.7

[30]优先权

[32]95.3.10 [33]JP[31]79701/95  
[32]95.3.10 [33]JP[31]79702/95  
[32]95.3.10 [33]JP[31]79703/95  
[32]95.3.10 [33]JP[31]79704/95  
[32]95.3.10 [33]JP[31]79705/95  
[32]95.3.10 [33]JP[31]79706/95  
[32]95.6.22 [33]JP[31]180666/95  
[32]95.9.22 [33]JP[31]244695/95  
[32]95.9.29 [33]JP[31]254040/95  
[32]95.10.6 [33]JP[31]286628/95

[86]国际申请 PCT/JP96/00552 96.3.7

[87]国际公布 WO96/28512 日 96.9.19

[85]进入国家阶段日期 97.1.7

[71]申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪市

[72]发明人 大原洋一 松本一昭 三步一真彦  
广部和史

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 8 页 说明书 84 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物

[57]摘要

提供由下列成分配制而成的阻燃性树脂组合物：(A)以锗类化合物为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂、(B)卤素类阻燃剂、(C)从环氧类化合物和碳化二亚胺类化合物组成的一组中选择的至少一种化合物、(D)锑化合物组成的阻燃性树脂组合物，以及在这些成分中配入(E)增强填充剂、(F)从硅酸盐化合物和硅酸组成的一组中选择的至少一种无机化合物和(G)从结晶促进剂组成的一组中选择的至少一种。

其阻燃性、机械强度优异，此外，耐湿热性也优异。进而，通过并用特定的无机化合物或结晶促进剂，其脱模性也优异，有可能实现高频率成型。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

1. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其组成为

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量), 以此为准,

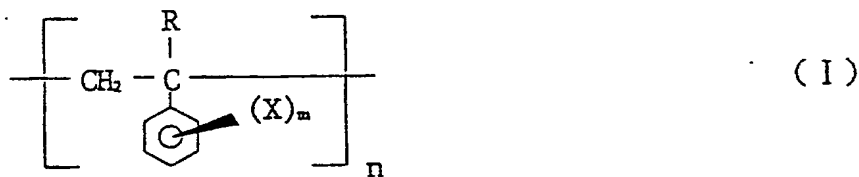
(B) 卤素类阻燃剂 1 ~ 60 份(重量),

(C) 从分子内有至少 2 个环氧基的环氧类化合物和碳化二亚胺类化合物组成的一组中选择的至少一种化合物 0.05 ~ 20 份(重量),

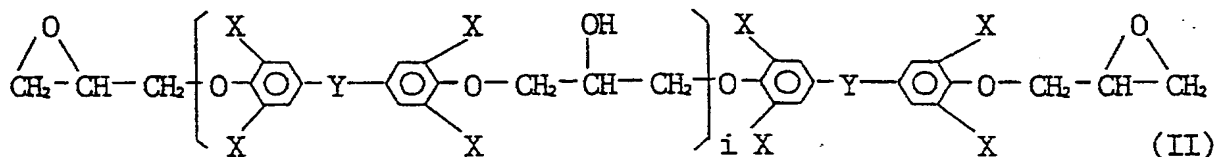
(D) 锑类化合物 0.1 ~ 20 份(重量), 和

(E) 增强填充剂 0 ~ 150 份(重量)。

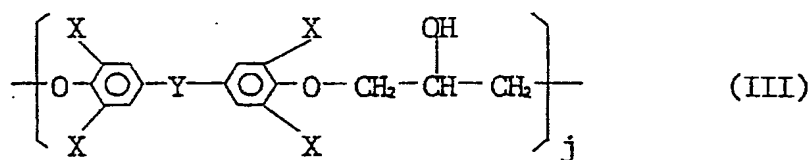
2. 权利要求 1 所述的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其中 (B) 卤素类阻燃剂是从以下通式 (I) 所示的卤代聚苯乙烯类树脂和卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂、以下通式 (II) 所示的卤代双酚型环氧类树脂和以下通式 (III) 所示的卤代双酚型苯氧类树脂组成的一组中选择的至少一种



式中, R 是 H 或  $\text{CH}_3$  基, X 是卤原子, m 是 1 ~ 5 的整数, n 是数均聚合度,



式中, X 中至少有一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酸基、-O-、-S-、- $\text{SO}_2$ - 或直连键, i 是数均聚合度,



5

式中，X 中至少有一个是卤原子，其余是氢原子或卤原子，Y 是  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{SO}_2-$ ，j 是平均聚合度。

3. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，其组成为

10

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量)，以此为准，

(B') 分子内有至少 2 个环氧基的卤素类阻燃剂 1 ~ 60 份(重量)，

(D) 锑类化合物 0.1 ~ 20 份(重量)，和

15

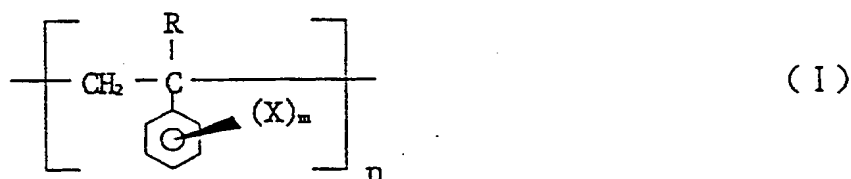
(E) 增强填充剂 0 ~ 150 份(重量)。

4. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，其组成为

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量)，以此为准，

20

(B) 从以下通式 (I) 所示的卤代聚苯乙烯类树脂和卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂组成的一组中选择的至少一种，1 ~ 60 份(重量)，



25

式中，R 是 H 或  $\text{CH}_3$  基，X 是卤原子，m 是 1 ~ 5 的整数，n 是数均聚合度，

30

(C) 分子内有至少 2 个环氧基的环氧化合物，0.05 ~ 20 份(重量)，

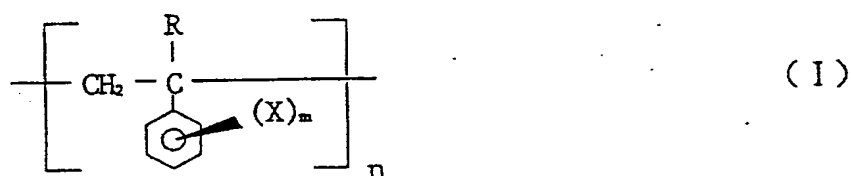
(D) 锑类化合物，0.1~20 份(重量)，和

(E) 增强填充剂 0 ~ 150 份(重量)。

5. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其组成为

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量), 以此为准,

5 (B) 从以下通式 (I) 所示的卤代聚苯乙烯类树脂和卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂组成的一组中选择的至少一种, 1 ~ 50 份(重量),



10 式中, R 是 H 或  $\text{CH}_3$  基, X 是卤原子, m 是 1 ~ 5 的整数, n 是数均聚合度,

(C) 碳化二亚胺化合物, 0.05 ~ 20 份(重量), 和

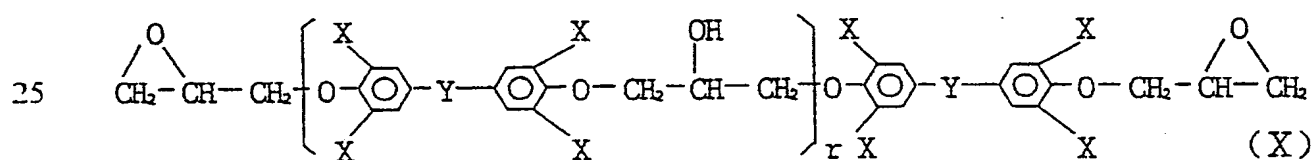
15 (D) 锑类化合物, 0.1~20 份(重量),

(E) 增强填充剂 0 ~ 150 份(重量)。

6. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其组成为

20 (A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量), 以此为准,

(B) 具有以下通式 (X) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上且软化点为  $85^\circ\text{C}$  ~  $196^\circ\text{C}$  的卤代双酚型环氧树脂, 1 ~ 60 份(重量),



25 式中, X 中至少有一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是  $\text{C}_1$  ~  $\text{C}_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、-O-、-S-、- $\text{SO}_2$ - 或直连键, r 是数均聚合度, 是不足 12 的实数,

30 (C) 分子内有至少 2 个环氧基的、不含卤原子的环氧化合物一种或一种以上, 0.05 ~ 20 份(重量),

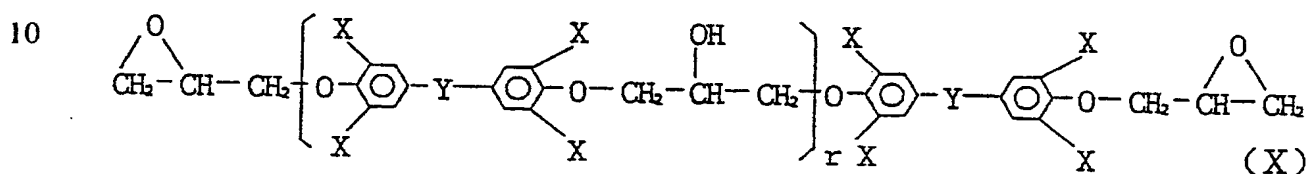
(D) 锑类化合物, 0.1~20 份(重量), 和

(E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份(重量)。

7. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其组成为

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量), 以此为准,

(B) 具有以下通式 (X) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上且软化点为 85 °C ~ 196 °C 的卤代双酚型环氧树脂, 1 ~ 60 份(重量),



式中, X 中至少有一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>- 或直连键, r 是数均聚合度, 是不足 12 的实数,

(C) 碳化二亚胺化合物, 0.05 ~ 20 份(重量),

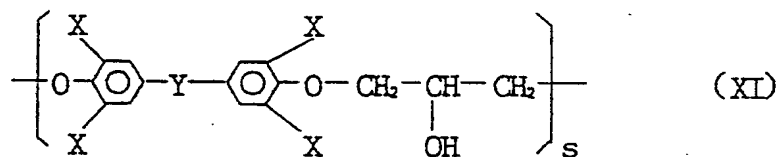
(D) 锑类化合物, 0.1~20 份(重量); 和

(E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份(重量)。

20 8. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 系由下列配制而成

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份(重量), 以此为准,

25 (B) 具有以下通式 (XI) 所示主链、卤化率在 30 % (重量) 以上的高分子量卤代双酚型苯氧树脂, 1 ~ 60 份(重量),



30 式中, X 中至少有一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>- 或

直连键,  $s$  是平均聚合度, 是 12 以上的实数,

(C) 分子内有至少 2 个环氧基的、不含卤原子的环氧化合物一种或一种以上, 0.05 ~ 20 份 (重量),

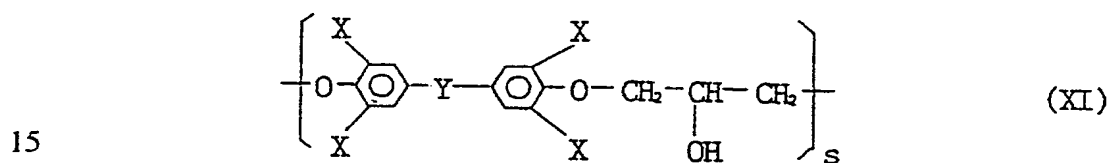
(D) 锑类化合物, 0.1~20 份 (重量), 和

5 (E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份 (重量)。

9. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 系由下列配制而成

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份 (重量), 以此为准,

10 (B) 具有以下通式 (XI) 所示主链、卤化率在 30 % (重量) 以上的高分子量卤代双酚型苯氧树脂, 1 ~ 60 份 (重量),



式中,  $X$  中至少有一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子,  $Y$  是  $C_1 \sim C_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  或直连键,  $s$  是平均聚合度, 是 12 以上的实数,

20 (C) 碳化二亚胺化合物, 0.05 ~ 20 份 (重量),

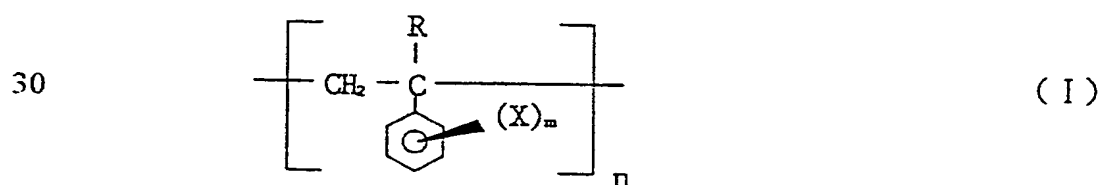
(D) 锑类化合物, 0.1~20 份 (重量), 和

(E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份 (重量)。

10. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其特征在于它是由下列配制而成的组合物,

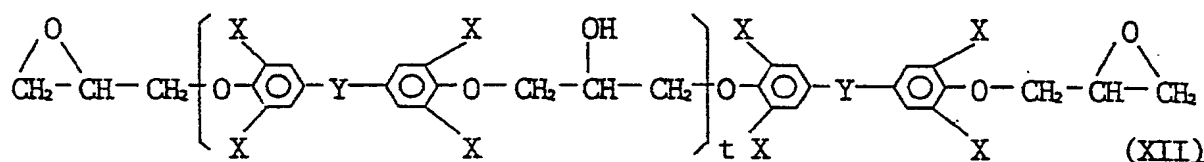
25 (A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂,

(B) 以下通式 (I) 所示的卤代聚苯乙烯类树脂,



式中, R 是 H 或 CH<sub>3</sub> 基, X 是卤原子, m 是 1 ~ 5 的整数, n 是数均聚合度,

(C) 具有以下通式 (XII) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上且环氧当量在 700 以上 ~ 2500 以下的卤代环氧化合物,



10 式中, X 是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> - 或直连键, t 是平均聚合度,

(D) 锑类化合物, 和

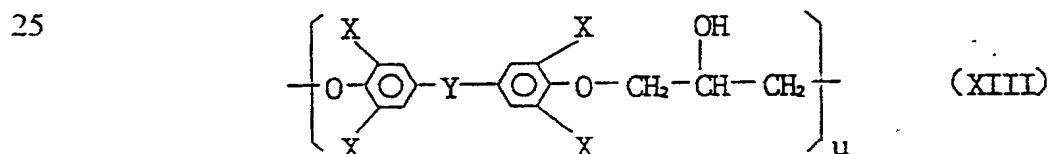
(E) 增强填充剂,

以成分 (A) 100 份 (重量) 为准, 成分 (B) 和成分 (C) 的总量是 5 ~ 50 份 (重量), 成分 (B) 与成分 (C) 的重量比 (B) / (C) 是 80/20 ~ 5/95, 且成分 (C) 是 4 份 (重量) 以上, 成份 (D) 是 0.1 ~ 20 份 (重量), 成分 (E) 是 0 ~ 150 份 (重量)。

11. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其特征在于它是由下列配制而成的组合物,

20 (A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂,

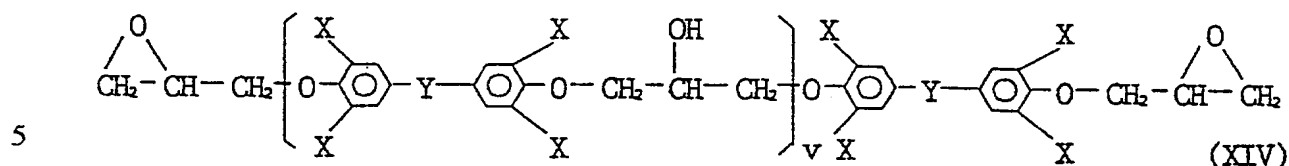
(B) 具有以下通式 (XIII) 所示主链、卤化率在 30 % (重量) 以上且环氧当量在 4000 以上的卤代苯氧树脂,



30 式中, X 是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S - 或 - SO<sub>2</sub> -, u 是数均聚合度, 是 12 以上 ~ 150 以下,

(C) 具有以下通式 (XIV) 所示主链、卤化率在 30 % (重量)

以上且环氧当量在 800 以上 ~ 2500 以下的卤代环氧化合物,



式中, X 是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S - 或 - SO<sub>2</sub> -, v 是数均聚合度,

(D) 锑类化合物, 和

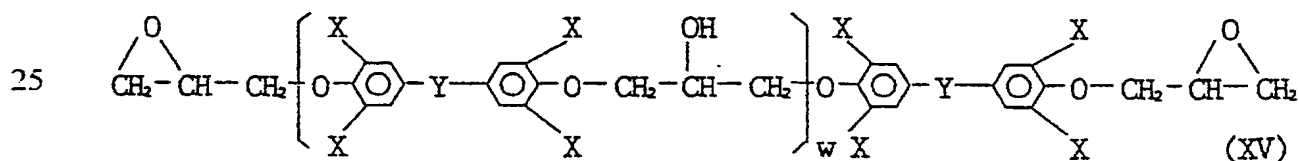
10 (E) 增强填充剂,

以成分 (A) 100 份 (重量) 为准, 成分 (B) 和成分 (C) 的总量是 5 ~ 50 份 (重量), 成分 (B) 与成分 (C) 的重量比 (B)/(C) 是 90/10 ~ 1/99, 且成分 (C) 是 3 份 (重量) 以上, 成份 (D) 是 0.1 ~ 20 份 (重量), 成分 (E) 是 0 ~ 150 份 (重量)。

15 12. 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 系由下列配制而成,

(A) 用锑类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份 (重量), 以此为准,

20 (B) 具有以下通式 (XV) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上且环氧当量在 1500 以上 ~ 6000 以下的卤代环氧化合物 1 - 60 份 (重量)



式中, X 是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> - 或直连键, w 是数均聚合度,

30 (C) 锑类化合物 0.1 ~ 20 份 (重量), 和

(D) 增强填充剂 0 ~ 150 份 (重量)。

13. 权利要求 1 ~ 12 中任何一项所述的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇



酯类树脂组合物，其中进一步添加（F）从硅酸盐化合物和硅酸组成的一组中选择的至少一种无机化合物 0.1 ~ 60 份（重量）。

14. 权利要求 1 ~ 13 中任何一项所述的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，其中进一步添加（G）结晶促进剂 0.05 ~ 50 份（重量）。

15. 权利要求 14 所述的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，其中（G）结晶促进剂由聚酯-聚醚共聚物组成。

# 说明书

## 阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物

### 技术领域

5 本发明涉及阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，更详细地说，涉及机械强度以及耐湿热性均优异的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，

### 背景技术

10 聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂，由于机械性能、电性能等方面优异，一直广泛应用于纤维、薄膜、模塑用材料等。尤其由于通过与以玻璃纤维为首的纤维增强材料配合能大幅度提高机械强度、热性能，因而这样得到的增强组合物适合于用作所谓功能部件的材料。

15 近年来，尤其在电部件或电子部件领域，对防火安全性的要求越来越高，为此，进行了树脂的阻燃化，例如，添加有机卤素化合物或高分子卤素化合物等。此外，利用了此类阻燃材料的电部件或电子部件中也有一部分是直接或间接地与水或水蒸汽接触的部件，而且在这样的领域，除阻燃性外，还要求即使在高温高湿下使用也要有能抑制机械强度等急剧降低的高耐湿热性能。

20 关于热塑性聚酯的阻燃化，已经提出了诸如特开昭 50 - 92346 中添加卤代聚苯乙烯类树脂的方法，特开昭 50 - 35257、特开昭 62 - 15256 中添加卤代环氧类树脂的方法，特开昭 59 - 149954 中添加高分子量卤代苯氧类树脂的方法等。

25 进而，关于在赋予阻燃性的同时也改善耐湿性的方法，已经提出了诸如特开昭 59 - 129253 中添加高分子量卤代共聚苯氧树脂同时也添加环氧化合物和/或碳化二亚胺化合物的方法。

30 然而，作为阻燃剂，如上所述，在使用卤代聚苯乙烯类树脂、卤代苯氧类树脂等的情况下，有对聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂的分散性、其本身的流动性等方面的问题，而在使用卤代环氧类树脂的情况下，由于其与聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂的反应性，高温时树脂流动性恶化，加热时会在成形体表面上渗出等这样的问题，因而产生了阻燃性树脂组合物的成形性、机械强度、表面性下降等问题。

此外，对于高耐湿热性的要求，只依靠添加环氧化合物或碳化二亚

胺化合物是不够的。

因此，本发明的目的是得到成形性或机械强度不下降、在赋予阻燃性的同时也赋予耐湿热性的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物。

5 本发明者等人进行了深入研究的结果，发现采用以锗类化合物为催化剂制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，在其中添加卤素类阻燃剂及特定化合物，或者添加卤素类环氧树脂，可以达到上述目的，终于完成了本发明。

发明公开

这就是说，本发明的第一方面是由

10 (A) 以锗类化合物为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂，100份(重量)，

(B) 卤素类阻燃剂，1~60份(重量)，

(C) 从分子内有至少2个环氧基的环氧类化合物和碳化二亚胺类化合物组成的一组中选择的至少一种化合物，0.05~20份(重量)，

15 (D) 锑类化合物，0.1~20份(重量)，和

(E) 增强填充剂，0~150份(重量)

组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，

进而，本发明的第二方面是由

20 (A) 以锗类化合物为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂，100份(重量)，

(B') 分子内有至少2个环氧基的卤素类阻燃剂，1~60份(重量)，

(D) 锑类化合物，0.1~20份(重量)，和

(E) 增强填充剂，0~150份(重量)

25 组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，

进而，本发明的第三方面是由在第一方面或第二方面中进一步添加

(F) 从硅酸盐化合物和硅酸组成的一组中选择的至少一种无机化合物，0.1~60份(重量)，而形成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，

30 进而，本发明的第四方面是由在第一、第二或第三方面中进一步添加。

(G) 结晶促进剂，0.05~50份(重量)，

而形成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物。

#### 实施本发明的最佳形态

本发明中使用的 (A) 聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂, 是用对苯二甲酸或具有其酯形成能力的衍生物作为酸成分、用乙二醇或具有其酯形成能力的衍生物作为二醇成分得到的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚酯类树脂, 是用锆类化合物作为进行上述成分聚合的催化  
5 剂制备的。

作为用作催化剂的锆类化合物, 可以列举二氧化锆等锆氧化物, 四乙醇锆、四异丙醇锆等锆的醇盐, 氢氧化锆及其碱金属盐, 甘醇酸锆, 氯化  
10 锆, 乙酸锆等, 这些化合物可以单独或两种以上组合使用。在这样的锆类化合物中, 特别好的是二氧化锆。

这样的锆类化合物的添加量只要是足以进行聚合的量即可, 较好的是相对于所得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂而言为 0.005 ~ 0.1 % (重量), 更好的是 0.01 ~ 0.05 % (重量)。不足 0.005 % (重量) 者  
15 聚合进行缓慢, 而若超过 0.1 % (重量) 者则由于在聚合反应中会出现发生所不希望的副反应, 因而也不好。此外, 该锆类化合物的添加时间可以是聚合反应开始前的任意时刻。

本发明中使用的 (A) 聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂, 其对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的含量较好在 80 % 以上, 更好的是在 85 % 以上, 最好的是在 90 % 以上。对苯二甲酸乙二醇酯重复单元不足 80 % 者, 有  
20 使作为聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂特征的优异物理性能平衡受损害的倾向。

此外, 在这种聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂中, 在不损害阻燃性或成形性、机械特性等的范围内, 可以使用可共聚的众所周知成分。作为  
25 该成分, 可以列举 8 ~ 22 个碳的 2 元以上芳香族羧酸、3 ~ 12 个碳的 2 元以上脂肪族羧酸和 8 ~ 15 个碳的 2 元以上脂环族羧酸等羧酸类以及这些酸的能成酯衍生物, 从 3 ~ 15 个碳的脂肪族化合物、6 ~ 20 个碳的脂环族化合物和 6 ~ 40 个碳的芳香族化合物这一组选择的化合物中那些在分子内有 2 个以上羟基的化合物类以及这些化合物的能成酯衍生物,  
30 这些可以单独或 2 种以上组合使用。

具体地说, 作为羧酸类, 除对苯二甲酸外, 还可以列举诸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、二(对羧基苯基)甲烷二羧酸、4, 4'

- 联苯二羧酸、1,2 - 二(苯氧基)乙烷 - 4,4' - 二羧酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二双酸、马来酸、1,3,5 - 苯三酸、1,2,4 - 苯三酸、1,2,4,5 - 苯四酸、1,3 - 环己烷二羧酸、1,4 - 环己烷二羧酸、十氢化萘二羧酸等羧酸或其有成酯能力的衍生物；作为含羟基化合物类，除乙二醇外，

5 还可以列举丙二醇、丁二醇、己二醇、癸二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、环己烷二醇、2,2' - 二(4 - 羟基苯基)丙烷、2,2' - 二(4 - 羟基环己基)丙烷、氢醌、甘油、季戊四醇等化合物或其有成酯能力的衍生物。此外，对羟基苯甲酸、对羟基乙氧基苯甲酸这样的羟基酸及其能成酯衍生物， $\epsilon$  - 己内酯这样的环状酯等也可以使用。进而，聚乙二醇、聚丙二醇、聚(环氧乙烷·环氧丙烷)嵌段和/或无规共聚物、双酚 A 的环氧乙烷加成聚合物、聚 - 1,4 - 丁二醇等聚亚烷基二醇单元、甘油的环氧乙烷加成聚合物等单元部分共聚于高分子链中的聚合物也可以使用。这些可以单独或 2 种以上组合使用。

15 上述成分的共聚含量一般在 20 % (重量) 以下，较好在 15 % (重量) 以下，更好的是在 10 % (重量) 以下。共聚含量若超过 20 % (重量)，就有损失聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂优异特性的倾向。

该聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂的特性粘度〔用苯酚：1,1,2,2 - 四氯乙烷 = 1 : 1 (重量比) 混合溶剂在 25 °C 测定〕是 0.35 ~ 1.50 dl/g、较好的是 0.4 ~ 1.20 dl/g、更好的是 0.50 ~ 0.95 dl/g。不足 0.35 dl/g 者机械强度不够，而若超过 1.50 dl/g 则由于出现成形性下降而不好。

20 该聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂可单独或共聚成分和/或特性粘度不同的 2 种以上组合使用。

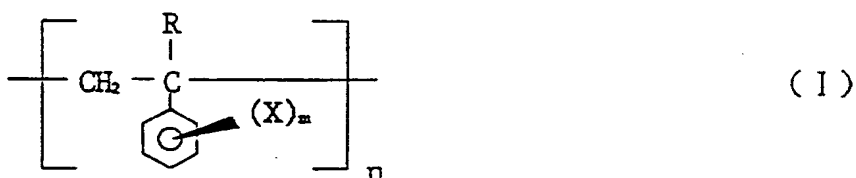
聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂的制造方法，除所用催化剂外没有特别限定，可采用众所周知的聚合方法。作为聚合方法，可以列举，例如，  
25 首先用对苯二甲酸与乙二醇在无催化剂或用于进行酯化反应的催化剂的存在下直接酯化的方法，对苯二甲酸二甲酯与乙二醇在用于进行酯化反应的催化剂的存在下酯交换的方法等，合成以双羟基对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的低聚合度聚合体之后，  
30 添加锆类化合物，保持在诸如约 250 ~ 300 °C 左右的温度和诸如 133Pa (1 Torr) 以下的真空下进行熔融缩聚，或保持在约 150 ~ 250 °C 左右的温度用固相缩聚法进行缩聚，制造聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂的方法。

若采用在缩聚时用锆类化合物以外的化合物如锑类化合物等聚合的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂，则由于树脂组合物保持在高温高湿条件下时机械强度等大大下降，耐湿热性不够，因而不好。

此外，在制造聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂时，为了抑制变色、热劣化、氧化劣化等，也可以在反应前、反应过程中或反应结束后添加苯酚类抗氧化剂、磷类化合物或抗氧化剂、硫类抗氧化剂等抗氧化剂、热稳定剂、变色抑制剂等。此外，也可以在反应过程中或反应结束后添加磷类化合物等催化失活剂。

本发明中，为了赋予阻燃性，采用了(B)卤素类阻燃剂。作为卤素类阻燃剂的具体实例，可以列举卤代聚苯乙烯类树脂、卤代环氧类化合物或树脂、卤代苯氧类树脂、卤代聚碳酸酯类低聚物或树脂、卤代聚苯醚类树脂、卤代丙烯酸类树脂、卤代芳基类化合物、含有卤素的磷类化合物等，较好的是卤代聚苯乙烯类树脂、卤代环氧化合物或树脂、卤代苯氧树脂。

作为上述卤代聚苯乙烯类的具体实例，可以列举如下通式(I)所示的卤代聚苯乙烯类树脂或卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂。



式中R表示H或CH<sub>3</sub>基，X表示卤原子，m是1~5的整数，n是平均聚合度。

作为该通式(I)所示的卤代聚苯乙烯类树脂或卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂的具体实例，可以列举诸如聚溴苯乙烯、聚二溴苯乙烯、聚三溴苯乙烯、聚五溴苯乙烯、聚氯苯乙烯、聚二氯苯乙烯、聚五氯苯乙烯、聚溴- $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚二溴- $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚三溴- $\alpha$ -甲基苯乙烯等的均聚物，或这些的嵌段或无规共聚物，进而包括聚苯乙烯或聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯的溴化物或氯化物，还包括与聚苯乙烯、聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯的嵌段、无规或接枝共聚物等。这些可以单独或2种以上混合使用。

该卤代聚苯乙烯类树脂或卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂，可以用

卤代苯乙烯单体和/或卤代- $\alpha$ -甲基苯乙烯单体聚合的方法, 或使聚苯乙烯、聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯卤化的方法等制造。

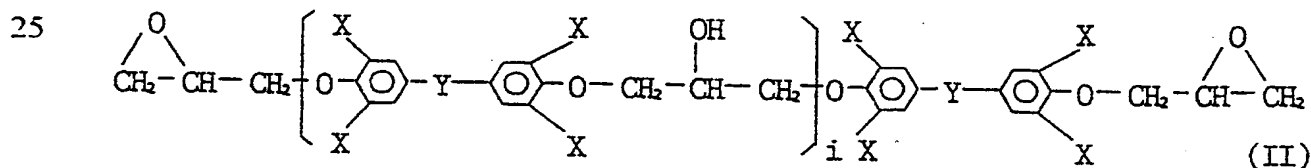
该通式 (I) 所示卤代聚苯乙烯类树脂或卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂的数均聚合度  $n$  较好在 5 以上, 更好的是在 10 以上。数均聚合度  $n$  不足 5 者, 有使树脂组合物的机械强度等下降的趋势。此外, 数均聚合度  $n$  较好在 5000 以下、更好的是在 4000 以下。数均聚合度超过 5000 者有使树脂组合物的流动性下降的趋势。

进而, 通式 (I) 中的 X, 从阻燃性的观点来看, 较好是溴原子。而且,  $m$  较好的是 2 ~ 3。

该卤代聚苯乙烯类树脂或卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂的卤素含量较好在 20 % (重量) 以上, 更好的是在 25 % (重量) 以上。在卤素含量不足 20 % (重量) 的情况下, 可能使阻燃性变得不充分。

此外, 本发明中使用的卤代聚苯乙烯类树脂或卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂, 虽然是具有上述通式 (I) 所示主链的化合物, 但如有必要, 也可以是该化合物和/或该化合物的单体与可共聚单体和/或聚合物共聚的共聚物。因此, 作为可共聚单体, 可以列举诸如乙烯基类单体, 而作为该乙烯基类单体的具体实例, 可以列举诸如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、N-苯基马来酰亚胺、丁二烯、乙酸乙烯酯等, 这些可以单独或 2 种以上组合使用。此类共聚成分的共聚量较好在 20 % (重量) 以下, 更好的是在 15 % (重量) 以下。

作为上述卤代环氧类化合物或树脂的具体实例, 可以列举下述通式 (II) 所示卤代双酚型环氧类化合物或树脂,



30 式中 X 中至少一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是  $C_1 \sim C_{10}$  亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>- 或直连键,  $i$  是数均聚合度

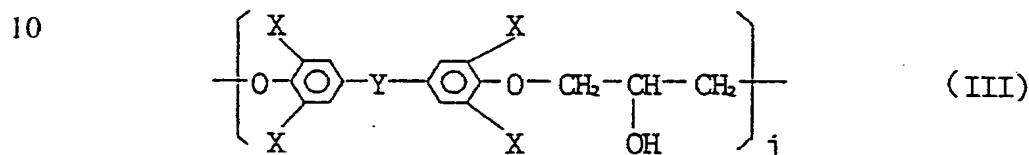
该卤代双酚型环氧类化合物或树脂的卤化率较好在 10 % (重量) 以

上、更好的是在 20 % (重量) 以上、还要好的是在 25 % (重量) 以上。在卤化率不足 10 % (重量) 的情况下, 由于阻燃性不充分, 因而不好。

该卤代双酚型环氧类树脂的数均聚合度  $i$  较好在 12 以下。

此外, 通式 (II) 中, X 中至少一个是溴原子者从阻燃性的观点来看较好。更好的是, X 都是溴原子。进而, 通式(II)中 Y 是  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  者从机械强度的观点来看较好。

作为上述卤代苯氧类树脂的具体实例, 可以列举下述通式 (III) 所示卤代双酚型苯氧类树脂,



15 式中 X 中至少一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酸基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{SO}_2-$ ,  $j$  是平均聚合度,

该卤代双酚型苯氧类树脂的卤化率较好在 30 % (重量) 以上、更好的是在 40 % (重量) 以上、还要好的是在 45 % (重量) 以上。在卤化率不足 30 % (重量) 的情况下, 由于阻燃性不充分, 因而不好。

20 该卤代双酚型苯氧类树脂的数均聚合度  $j$  较好在 12 以上、更好的是在 13 以上、还要好的是在 15 以上。

此外, 通式 (III) 中, X 中至少一个是溴原子者从阻燃性的观点来看较好。更好的是, X 都是溴原子。进而, 通式(III)中 Y 是  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  者从机械强度的观点来看较好。

25 该卤代双酚型苯氧类树脂的端基一般是缩水甘油基和/或羟基。这些端基可以用从羧酸类、苯酚类、胺类和醇类这一组中选择的 1 种或 2 种以上化合物封端。

30 卤素类阻燃剂的使用量, 只要是足以使上述聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂阻燃化的量就可以, 也因所用阻燃剂的种类、卤化率、分子量等而异, 但一般来说, 相对于 100 份 (重量) 聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂而言是 1 ~ 60 份 (重量)、更好的是 5 ~ 45 份 (重量)。不足 1 份 (重量) 者阻燃性不充分, 若超过 60 份 (重量), 则树脂组合物的机械

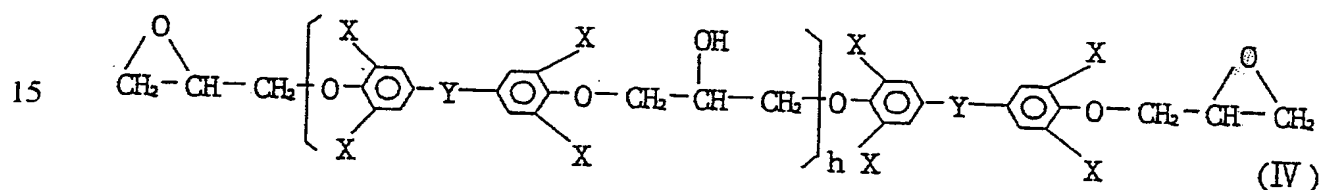


强度等会下降。

本发明中，主要为了提高耐湿热性之目的，使用了（C），即从由分子内至少有 2 个环氧基的环氧类化合物和碳化二亚胺类化合物组成的一组中选择的至少一种化合物。

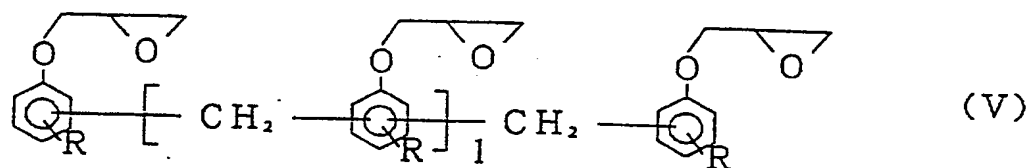
- 5 作为该环氧类化合物的具体实例，可以列举诸如双酚型环氧树脂，（线型）酚醛清漆型环氧树脂，多价脂肪族、脂环族、芳香族缩水甘油醚化合物，多价脂肪族、脂环族、芳香族缩水甘油酯化合物，有多个不饱和基的脂肪族或脂环族化合物用乙酸和过乙酸进行环氧化生成的环氧化合物，多价脂肪族、脂环族、芳香族缩水甘油胺化合物等。既可以是  
10 不含有卤原子的化合物，也可以是卤代环氧化合物。

进而，作为上述环氧类化合物的具体实例，还可以列举如下通式（IV）所示的不含有卤原子的双酚 A 型环氧树脂。



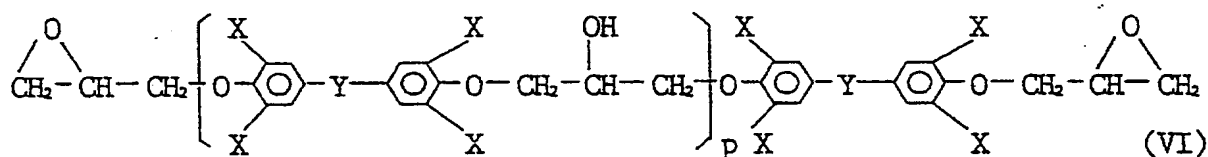
（式中 X 是氢原子，Y 是  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，h 是数均聚合度，表示 0 ~ 20 的实数），如下通式（V）所示的（线型）酚醛清漆型环氧树脂

20



- 25 （式中 R 是氢或甲基，l 是平均聚合度，表示 1 ~ 40 的实数），乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、1,4 - 丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6 - 己二醇二缩水甘油醚等亚烷基二醇二缩水甘油醚，聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丁二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、聚新戊二醇二缩水甘油醚、聚 - 1,4 - 丁二醇二缩水甘油醚等  
30 聚亚烷基二醇二缩水甘油醚，间苯二酚二缩水甘油醚，赤藓醇多缩水甘油醚，三（羟甲基）丙烷多缩水甘油醚，季戊四醇多缩水甘油醚，氢醌二缩水甘油醚，双甘油多缩水甘油醚，聚甘油多缩水甘油醚，脱水山梨

糖醇多缩水甘油醚，山梨糖醇多缩水甘油醚，双酚 S 二缩水甘油醚，对苯二甲酸二缩水甘油酯，间苯二甲酸二缩水甘油酯，己二酸二缩水甘油酯，二缩水甘油基苯胺，四缩水甘油基 4,4'-二氨基二苯基甲烷，三缩水甘油基三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯，高级油脂的多环氧化物等不含有卤原子的环氧类化合物，如下通式 (VI) 所示的卤代双酚型环氧化合物或树脂



(式中，X 中至少一个是卤原子，其余是氢原子或卤原子，Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>- 或直连键，p 是数均聚合度)，二溴新戊二醇二缩水甘油醚等卤代环氧类化合物等。此类环氧化合物中特别好的是双酚 A 型环氧树脂、(线型) 酚醛清漆型环氧树脂、卤代双酚 A 型环氧化合物或树脂。此类环氧化合物可单独或 2 种以上组合使用。

上述碳化二亚胺类化合物系指分子内至少有一个(-N=C=N-)所示碳化二亚胺基的化合物，可以诸如在适当催化剂存在下加热有机异氰酸酯进行脱碳酸反应来制备。作为碳化二亚胺化合物的实例，可以列举二苯基碳化二亚胺，二环己基碳化二亚胺，二(2,6-二甲基苯基)碳化二亚胺，二异丙基碳化二亚胺，二辛基癸基碳化二亚胺，二邻甲苯基碳化二亚胺，N-甲苯基-N'-苯基碳化二亚胺，N-甲苯基-N'-环己基碳化二亚胺，二对甲苯基碳化二亚胺，二(对硝基苯基)碳化二亚胺，二(对氨基苯基)碳化二亚胺，二(对羟基苯基)碳化二亚胺，二(对氯苯基)碳化二亚胺，二(邻氯苯基)碳化二亚胺，二(3,4-二氯苯基)碳化二亚胺，二(2,5-二氯苯基)碳化二亚胺，对亚苯基二(邻甲苯基)碳化二亚胺，对亚苯基二(二环己基碳化二亚胺)，对亚苯基二(二对氯苯基碳化二亚胺)，1,6-亚己基二(二环己基碳化二亚胺)，亚乙基二(二苯基碳化二亚胺)，亚乙基二(二环己基碳化二亚胺)，等一或二碳化二亚胺化合物；聚(1,6-亚己基碳化二亚胺)，聚(4,4'-亚甲基二环己基碳化二亚胺)，聚(1,3-亚环己基碳化二亚胺)，聚

(1,4-亚环己基碳化二亚胺) 等聚碳化二亚胺, 聚(4,4'-二苯基甲烷碳化二亚胺), 聚(3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷碳化二亚胺), 聚(亚萘基碳化二亚胺), 聚(对亚苯基碳化二亚胺), 聚(间亚苯基碳化二亚胺), 聚(甲苯基碳化二亚胺), 聚(二异丙基亚苯基碳化二亚胺), 聚(甲基-二异丙基亚苯基碳化二亚胺), 聚(三乙基亚苯基碳化二亚胺), 聚(三异丙基亚苯基碳化二亚胺)等芳香族聚碳化二亚胺等, 作为市售品, 有拜耳公司的 STABAXOL I 和 STABAXOL P。上述碳化二亚胺化合物可单独或2种以上混合使用。

这样的(C)环氧类化合物、碳化二亚胺类化合物可以1种或2种以上组合使用, 其添加量因该化合物的种类、官能团数目、分子量等而异, 但相对于100份(重量)聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂而言, 一般是0.05~20份(重量)、较好的是0.1~15份(重量)。添加量不足0.05份(重量)者, 树脂组合物的耐湿热性不够, 而若超过20份(重量)则成形性或机械强度等下降。

本发明的组合物中为了提高阻燃性之目的, 使用了(D)锑类化合物。作为锑类化合物, 可以列举三氧化锑、四氧化锑、五氧化锑、锑酸钠、磷酸锑等, 这些可以单独或2种以上组合使用, 但其中氧化锑和/或锑酸钠就机械强度等而言是较好的。

上述锑类化合物的添加量, 相对于100份(重量)聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂而言, 一般是0.1~20份(重量)、较好的是1~15份(重量)。添加量不足0.1份(重量)者阻燃性不充分, 若超过20份(重量)则树脂组合物的机械强度等会下降。

本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 除以上成分外, 还进一步包含(E)含有增强填充剂的组合物, 即增强阻燃性聚酯类组合物, 可以照搬使用那些已知的常用组合物。作为增强填充剂, 可以列举诸如玻璃纤维、碳纤维、钛酸钾纤维、玻璃珠、薄片状玻璃粉(glass flake)、碳酸钙、硫酸钙、碳酸钡等, 这些可以单独或2种以上组合使用。作为该增强填充剂, 玻璃纤维、碳纤维等纤维状增强剂是较好的, 而从作业性方面来看, 更好的是使用以集束剂处理后切碎的线状玻璃纤维。而且, 为了提高树脂与纤维状增强剂的粘合力, 较好的是用偶合剂处理纤维状增强剂, 也可以使用粘结剂。

作为上述偶合剂, 较好使用诸如 $\gamma$ -氨基丙基(三乙氧基)甲硅烷、

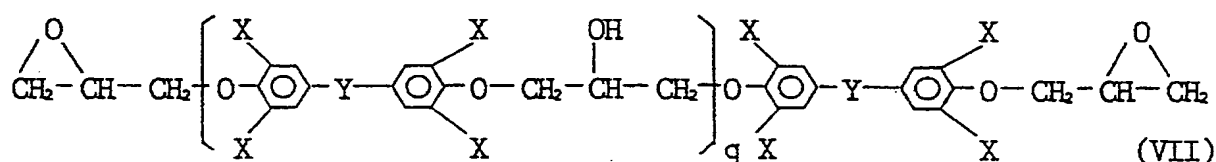
γ-缩水甘油氧丙基(三甲氧基)甲硅烷等烷氧基甲硅烷化合物,而作为粘结剂,较好使用诸如环氧树脂、聚氨酯树脂等,但不限于这些。

在该增强填充剂中使用玻璃纤维的情况下,较好的是直径 1 ~ 20μm、长度 0.01 ~ 50mm 左右。若纤维长度太短则增强效果不够,反之,若太长则成形品的表面特性或挤压加工特性、成形加工特性会恶化。

该增强填充剂的添加量,以 100 份(重量)聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂为准,可多达 150 份(重量)、较好 2 ~ 120 份(重量)、更好的是 5 ~ 100 份(重量)。增强填充剂的添加量若超过 150 份(重量),则挤压加工性、成形加工性会下降。

本发明的第二方面中所用的(A)以锆类催化剂制造的以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂、(D)锑类化合物和(E)增强填充剂,可以用分别与上述第一方面所示相同的化合物和添加量来说明。

本发明的第二方面中所用的(B')分子内有 2 个以上环氧基的卤素类阻燃剂,是以同时提高阻燃性和耐湿热性为目的而使用的,兼备第一方面中(B)成分和(C)成分各自的效果。作为该卤素类阻燃剂的具体实例,可以列举诸如以下通式(VII)所示的卤代双酚型环氧化合物或树脂,



式中 X 中至少一个是卤原子,其余是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>- 或直连键, q 是数均聚合度。

该卤代双酚型环氧类树脂的卤化率在 10 % (重量) 以上、较好在 20 % (重量) 以上、更好的是在 25 % (重量) 以上。在卤化率不足 10 % (重量) 的情况下,由于阻燃性不充分,因而不好。

该卤代双酚型环氧类树脂的环氧当量较好是 700 ~ 6000。环氧当量不足 700 者有可能导致流动性下降,而若超过 6000 则由于耐湿热性下降因而不好。

此外，通式(VII)中 X 至少有一个是溴原子的，从阻燃性的观点来看较好。更好的是，X 都是溴原子。进而，通式(VII)中 Y 是  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  者从机械强度的观点来看较好。

5 第二方面中 (B') 分子内有 2 个以上环氧基的卤素类阻燃剂的添加量因该化合物的卤化率、分子量等而异，只要是足以使聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂阻燃的量就可以，相对于 100 份 (重量) 聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂而言，一般是 1 ~ 60 份 (重量)、较好是 5 ~ 55 份 (重量)。添加量不足 1 份 (重量) 者阻燃性、耐湿热性都不充分，若超过 60 份 (重量) 则成形性、机械强度等会下降。

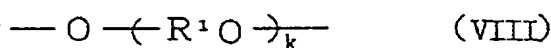
10 进而，本发明的第三方面是，通过使用 (F) 从硅酸盐化合物和硅酸组成的一组中选择的至少一种无机化合物，可以赋予能充分满足用注塑成形法等成形时高频率成形 (high - cycle molding) 需要的成形性和脱模性。该无机化合物中所谓硅酸盐化合物系指化学组成中含有  $\text{SiO}_2$  单元、具有粉末状、粒状、针状、板状等形状的化合物，既可以是天然的，  
15 也可以是合成的，例如可以列举硅酸镁、硅酸铝、硅酸钙、滑石、云母、硅灰石、高岭土、硅藻土、膨润土、粘土等。其中较好的是滑石、云母、高岭土、硅灰石。这样的无机化合物可以一种或两种以上组合使用。

该无机化合物的添加量，以 100 份 (重量) 聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂为准，一般是 0.1 ~ 60 份 (重量)、较好是 1 ~ 50 份 (重量)、  
20 更好的是 2 ~ 40 份 (重量)。添加量不足 0.1 份 (重量) 者赋予成形性、脱模性的效果小，而若超过 60 份 (重量) 则树脂组合物的机械强度会下降。

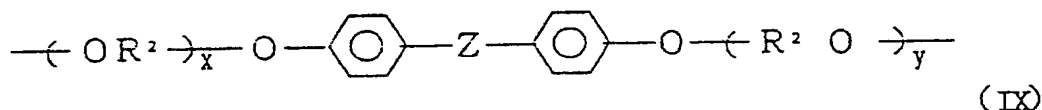
本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物中，通过添加 (G) 结晶促进剂，还可以进一步提高脱模性，同时也能提高成形体表面的光泽，尤其能提高低温模具的脱模性和表面光泽。  
25

作为结晶促进剂，可以列举聚乙二醇、聚丙二醇、聚 (环氧乙烷·环氧丙烷) 嵌段和/或无规共聚物、聚 - 1,4 - 丁二醇、双酚类的环氧乙烷加成聚合物、双酚类的环氧丙烷加成聚合物、双酚类的四氢呋喃加成聚合物等聚亚烷基二醇或其末端环氧改性化合物、末端酯改性化合物这样的  
30 聚亚烷基二醇类、聚 -  $\epsilon$  - 己内酯等脂肪族聚酯类，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸 - 1,4 - 丁二醇酯、聚对苯二甲酸 - 1,6 - 己二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、

聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯等聚酯类低聚物，或这些聚酯类单元与如下通式（VIII）



- 5 （式中  $\text{R}^1$  是 2 ~ 5 个碳的烷基，K 是 5 以上的整数，K 个  $\text{R}^1$  也可以各不相同）和/或通式（IX）



- 10 （式中  $\text{R}^2$  表示 2 ~ 5 个碳的烷基、Z 表示 2 价键基或直连键，X 和 Y 分别是 1 以上的整数且  $X + Y$  是 3 以上的整数，X 和 Y 个  $\text{R}^2$  也可以各不相同）所示分子量 400 以上的聚醚单元组成的、玻璃化温度比聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂低的聚酯 - 聚醚共聚物，聚对苯二甲酸乙二醇酯 - 聚 -  $\epsilon$  - 己内酯共聚物，聚 - 1,4 - 丁二醇 - 聚 -  $\epsilon$  - 己内酯共聚物等  
15 玻璃化温度比聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂低的聚酯 - 脂肪族聚酯共聚物，新戊二醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三苯酯、己二酸 - 1,3 - 丁二醇酯低聚物、己二酸 - 1,4 - 丁二醇酯低聚物、己二酸 - 1,6 - 己二醇酯低聚物、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯这样的增塑剂，这些  
20 可以单独或 2 种以上组合使用。在使用有机或高分子化合物的羧酸金属盐作为结晶促进剂的情况下，由于耐湿热性和流动性下降，因而不好。

上述结晶促进剂中，从机械强度、耐热性或白化作用等观点来看，较好的是聚酯 - 聚醚共聚物。

- 作为该共聚的聚酯单元，以对苯二甲酸乙二醇酯单元和 / 或对苯二甲酸 - 1,4 - 丁二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸亚烷基二醇  
25 酯单元从机械强度、流动性或脱模性等观点来看是较好的。

- 而作为聚醚单元，是通式（VIII）和 / 或通式（IX）所示的单元，作为通式（VIII）中  $\text{R}^1$  的具体实例可以列举诸如亚乙基、亚丙基、异亚丙基、1,4 - 亚丁基等，作为通式（IX）中  $\text{R}^2$  的具体实例可以列举诸如亚乙基、亚丙基、异亚丙基、1,4 - 亚丁基等，此外，作为 Z 的具体实例可以列举诸如 -  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  -、-  $\text{CH}_2$  -、-S-、-  $\text{SO}_2$  -、-  $\text{CO}$  - 等  
30 二价键基或直连键。

此外，在聚醚单元中，通式（VIII）中的 K 是 5 以上的整数、通式

( IX ) 中的 X 和 Y 是 1 以上的整数且  $X + Y$  是 3 以上的整数、都是分子量 400 以上的单元。作为聚醚单元的分子量, 较好的是 600 ~ 6000、更好的是 800 ~ 3000。分子量不足 400 者, 阻燃性树脂组合物的脱模性或成形体的表面光泽改善效果小, 而若超过 6000 则变得难以得到均质聚合物, 在添加到阻燃性树脂组合物中的情况下, 由于导致机械强度下降等, 因而不好。

作为聚醚单元的具体实例, 可以列举聚乙二醇、聚丙二醇、聚-1,4-丁二醇、聚(环氧乙烷·环氧丙烷)共聚物、聚(环氧乙烷·环氧丙烷·四氢呋喃)共聚物、双酚 A 或双酚 S 等双酚类的环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃等亚烷基氧化物加成聚合物等的残基。

这些可以单独或 2 种以上组合使用, 尤其在通式 ( IX ) 所示聚醚单元由一种以上构成的情况下, 从热稳定性和所得到的阻燃性树脂组合物用低温模具成形时的脱模性与成形体表面特性等方面来看是较好的。在这些当中, 较好使用双酚 A 的环氧乙烷加成聚合物, 双酚 A 的环氧丙烷加成聚合物, 双酚 A 的四氢呋喃加成聚合物, 双酚 A 的环氧乙烷·环氧丙烷加成聚合物, 双酚 S 的环氧乙烷加成聚合物, 双酚 S 的环氧丙烷加成聚合物, 双酚 S 的四氢呋喃加成聚合物, 双酚 S 的环氧乙烷·环氧丙烷加成聚合物等。

该共聚物中聚醚单元的共聚合量, 是在所得到的 100 % (重量) 共聚物中占 3 ~ 60 % (重量)、较好占 20 ~ 55 % (重量)、更好的是 25 ~ 50 % (重量)。不足 3 % (重量) 者, 用低温模具成形时的脱模性或表面光泽不充分, 而若超过 60 % (重量) 则成形体的机械强度或耐湿热性等有所下降的趋势。

该共聚物的特性粘度是 0.30 ~ 2.00dl/g, 较好的是 0.40 ~ 1.8dl/g、更好的是 0.50 ~ 1.50dl/g。特性粘度不足 0.35dl/g 者所得到的阻燃性树脂组合物的耐热性有所下降, 若超过 2.00dl/g 则分散性下降, 所得到的阻燃性树脂组合物的机械强度呈下降趋势。

该结晶促进剂的添加量也因结晶促进剂的种类和分子量而异。一般来说, 相对于 100 份(重量)聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂而言是 0.05 ~ 50 份(重量), 例如, 在聚亚烷基二醇类、脂肪族聚酯类、增塑剂等低分子量结晶促进剂的情况下是 0.05 ~ 30 份(重量), 在上述聚酯-聚醚共聚物或聚酯低聚物、聚酯-脂肪族聚酯共聚物等的情况下是 0.5 ~ 50

份(重量)。此外,在聚酯-聚醚共聚物的添加量中,较好的是1~40份(重量)、更好的是2~35份(重量)。添加量不足上述下限量者,对低温模具的脱模性或表面光泽不充分,而若超过上述上限量,则由于阻燃性树脂组合物的机械强度、耐热性或耐湿热性等会下降,因而不好。

5 在由如上所述构成成分组成的本发明中,作为较好的实施形态,可以列举诸如由如下组合组成的树脂组合物。

实施形态1:

(A)用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂100份(重量),对此而言,

(B)从上述通式(I)所示的卤代聚苯乙烯类树脂和卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂组成的一组中选择的至少一种,1~60份(重量),

(C)分子内有至少2个环氧基的环氧化合物,0.05~20份(重量),

15 (D)锑类化合物,0.1~20份(重量),和

(E)增强填充剂,0~150份(重量),

由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物兼备阻燃性和耐湿热性,由于(B)成分的添加抑制了机械强度的下降,进而改善了流动性的下降,能得到成形体外观好的树脂组合物,因而是较好的。

20 实施形态2:

(A)用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂100份(重量),对此而言,

25 (B)从上述通式(I)所示的卤代聚苯乙烯类树脂和卤代聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯类树脂组成的一组中选择的至少一种,1~60份(重量),

(C)碳化二亚胺化合物,0.05~20份(重量),

(D)锑类化合物,0.1~20份(重量),和

(E)增强填充剂,0~150份(重量),

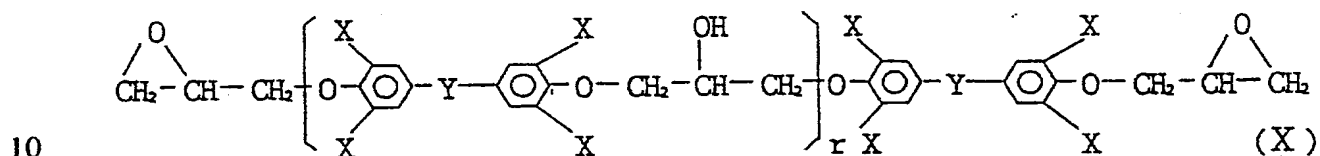
30 由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物不会发生机械强度、流动性下降,能改善耐湿热性,因而是较好的。但若(C)太多,则强度或成形体表面外观特性有下降的趋势。



实施形态 3:

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份 (重量), 对此而言,

5 (B) 有如下通式 (X) 所示主链、卤代率在 10 % (重量) 以上且软化点在 85 °C ~ 195 °C 的卤代双酚型环氧树脂 1 ~ 60 份 (重量),



式中, X 中至少一个是卤原子, 其余是氢原子或卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> - 或直连键, r 是数均聚合度, 是 12 以下的实数,

15 (C) 分子内有 2 个以上环氧基、不含有卤原子的环氧化合物一种以上, 0.05 ~ 20 份 (重量),

(D) 锶类化合物, 0.1~20 份 (重量), 和

(E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份 (重量),

由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其机械强度、热稳定性、成形体外观以及耐湿热性均能得到改善, 因而是较好的。但若 (B) 的软化点低则强度或成形体表面外观特性有下降的趋势, 若软化点高则外观或耐湿热性有下降的趋势。

实施形态 4:

25 (A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份 (重量), 对此而言,

(B) 有上述通式 (X) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上且软化点为 85 °C ~ 195 °C 的卤代双酚型环氧树脂, 1 ~ 60 份 (重量),

(C) 碳化二亚胺化合物, 0.05 ~ 20 份 (重量),

30 (D) 锶类化合物, 0.1~20 份 (重量), 和

(E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份 (重量),

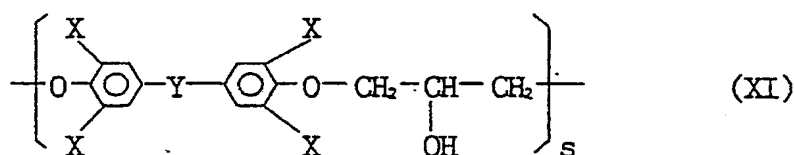
由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 由于 (B)

成分的添加抑制了流动性的下降，其机械强度、流动性、成形体的外观均良好，还能改善耐湿热性，因而是较好的。但若（B）的软化点太低则强度或成形体表面外观特性有下降趋势，而若太高则外观或耐湿热性有下降趋势。

#### 5 实施形态 5:

（A）用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份（重量），对此而言，

10 （B）有如下通式（XI）所示主链、卤化率在 30 %（重量）以上的高分子量卤代双酚型苯氧树脂，1 ~ 60 份（重量），



15

式中，X 中至少一个是卤原子，其余是氢原子或卤原子，Y 是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  或直连键，s 是数均聚合度，是 12 以上的实数，

20 （C）分子内有 2 个以上环氧基、不含有卤原子的环氧化合物一种以上，0.05 ~ 20 份（重量），

（D）锑类化合物，0.1~20 份（重量），和

（E）增强填充剂，0 ~ 150 份（重量），

25 由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物，其耐湿热性良好，而且即使制成 1/32 英寸如此薄层的成形体也有良好的阻燃性能，因而是较好的。但若（B）的数均聚合度太小，则制成薄层成形体时的阻燃性有时会不充分。

#### 实施形态 6:

30 （A）用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份（重量），对此而言，

（B）有上述通式（XI）所示主链、卤化率在 30 %（重量）以上的高分子量卤代双酚型苯氧树脂，1 ~ 60 份（重量），

(C) 碳化二亚胺化合物, 0.05 ~ 20 份 (重量),

(D) 锑类化合物, 0.1~20 份 (重量), 和

(E) 增强填充剂, 0 ~ 150 份 (重量),

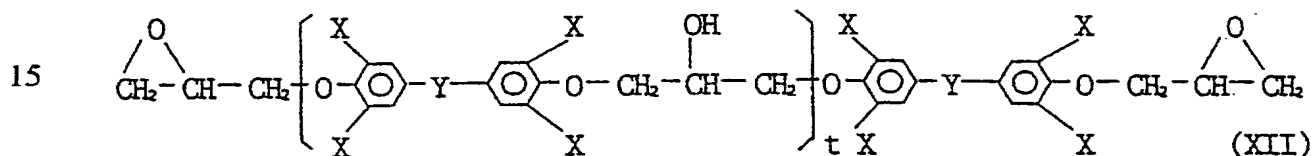
5 由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其耐湿热性良好, 即使制成薄层成型体也有良好的阻燃性, 因而较好。但是, 若 (B) 的数均聚合度太小, 则制成薄层成型体时的阻燃性有时会不充分。

实施形态 7:

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂,

10 (B) 上述通式 (I) 所示的卤代聚苯乙烯类树脂,

(C) 有如下通式 (XII) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上且环氧当量在 700 以上 ~ 2500 以下的卤代环氧化合物,



式中, X 至少一个是卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> - 或直连键, t 是数均聚合度,

20 (D) 锑类化合物, 和

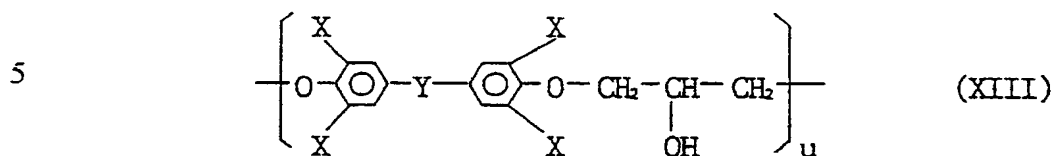
(E) 增强填充剂,

由以上配制而成的组合物, 相对于 100 份 (重量) 成分 (A) 而言, 成分 (B) 和成分 (C) 的总量为 5 ~ 50 份 (重量), 成分 (B) 与成分 (C) 的重量比 (B) / (C) 是 80/20 ~ 5/95, 且成分 (C) 在 4 份 (重量) 以上, 成分 (D) 是 0.1 ~ 20 份 (重量), 成分 (E) 是 0 ~ 150 份 (重量), 以上述为特征的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物从阻燃性、耐湿热性、流动性、成型体表面特性均良好这一点来看是较好的。但若环氧当量太小则成型性有下降的趋势, 而若太大则耐湿热性有下降的趋势。

30 实施形态 8:

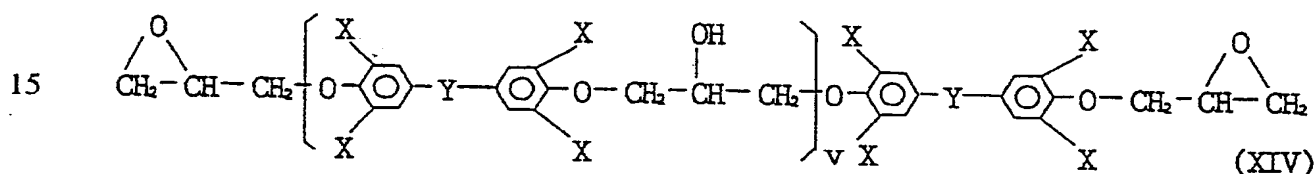
(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂,

(B) 有如下通式 (XIII) 所示主链、卤化率在 30 % (重量) 以上、且环氧当量在 4000 以上的卤代苯氧树脂,



10 式中 X 至少有一个是卤原子, Y 是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{SO}_2-$ , u 是平均聚合度, 在 12 以上 ~ 150 以下,

(C) 有如下通式 (XIV) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上、且环氧当量在 800 以上 ~ 2500 以下的卤代环氧化合物,



式中 X 至少有一个是卤原子, Y 是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{SO}_2-$ , v 是平均聚合度,

20 (D) 锑类化合物, 和

(E) 增强填充剂,

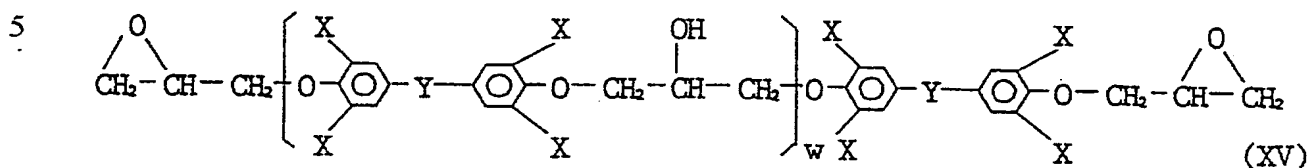
由以上配制而成的组合物, 对于 100 份 (重量) 成分 (A) 而言, 成分 (B) 和 (C) 的总量是 5 ~ 50 份 (重量), 成分 (B) 与成分 (C) 的重量比 (B) / (C) 是 90/10 ~ 1/99, 且成分 (C) 在 3 份 (重量) 以上, 成分 (D) 是 0.1 ~ 20 份 (重量), 成分 (E) 是 0 ~ 150 份 (重量), 以上述为特征的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物能在不降低机械强度的情况下赋予其阻燃性和耐湿热性, 就此而言是较好的。但若环氧当量太小则成形性有下降的趋势, 而若太大则耐湿热性有下降的趋势。

30 实施形态 9:

(A) 用锆类化合物作为催化剂制造的、以对苯二甲酸乙二醇酯单元为主要构成成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂 100 份 (重量), 对

此而言,

(B) 有如下通式 (XV) 所示主链、卤化率在 10 % (重量) 以上、且环氧当量在 1500 以上 ~ 6000 以下的卤代环氧化合物 1 - 60 份(重量)



10 式中, X 至少有一个是卤原子, Y 是 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的亚烷基、偏亚烷基、环烷基、碳酰基、- O -、- S -、- SO<sub>2</sub> - 或直连键, w 是数均聚合度,

(C) 锑类化合物 0.1 份 ~ 20 份(重量), 和

(D) 增强填充剂 0 ~ 150 份(重量),

15 由以上组成的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物, 其耐湿热性、流动性优异, 就此而言是较好的。但若环氧当量太小则成形性有下降的趋势, 而若太大则耐湿热性有下降的趋势。

此外, 如上所述的组合中还可以进一步添加 (F) 从硅酸盐化合物和硅酸组成的一组中选择的一种以上无机化合物 0.1 ~ 60 份(重量), 这使得能赋予其充分满足用注塑成形机等成形时的高频率成形 (high-cycle molding) 需要的成形性和脱模性, 因而是较好的。

20 此外, 通过添加 0.5 ~ 50 份(重量) (G) 结晶促进剂, 尤其是聚酯-聚醚共聚物, 也可以在用低温模具成形时提高脱模性和表面光泽, 就此而言是较好的。

本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物中必要时还可以使用抗氧剂等热稳定剂。作为该稳定剂, 可以列举季戊四醇四 [ 3 -  
25 ( 3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基 ) 丙酸酯 ], 十八醇 - 3 - ( 3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基 ) 丙酸酯, 1,3,5 - 三甲基 - 2,4,6 - 三 ( 3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基 ) 苯, 正十八醇 - 3 - ( 3',5' - 二叔丁基 - 4' - 羟基苯基 ) 丙酸酯, N, N' - 二 [ 3 - ( 3',5' - 二叔丁基 - 4' - 羟基苯基 ) 丙酰 ] - 1,6 - 己二胺, 三 ( 3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基 ) 异氰  
30 脲酸酯等苯基类抗氧剂; 三 ( 2,4 - 二叔丁基苯基 ) 亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二 ( 2,6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯基 ) 季戊四醇二亚磷酸酯等磷类抗氧剂; 二硬脂基 - 3,3' - 硫二丙酸酯、季戊四醇四 ( β

- 月桂基硫丙酸酯) 等硫醚类抗氧剂等, 这些可以单独或 2 种以上组合使用。

5 本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物中还可以单独或 2 种以上组合使用已知的惯用添加剂, 如紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、脱模剂、增塑剂、晶核形成剂、颜料、染料、抗静电剂、分散剂、兼容性改进剂、抗菌剂等。此外, 还可以并用其它阻燃剂、阻燃助剂、无机化合物。

10 本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物中, 还可以在不损害其阻燃性、机械特性、成形性等范围内, 进一步单独或 2 种以上组合添加其它任意的热塑性或热固性树脂, 例如, 除聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂以外的饱和或不饱和聚酯类树脂、液晶聚酯类树脂、聚酯弹性体类树脂、聚酯醚弹性体类树脂、聚烯烃类树脂、聚酰胺类树脂、聚碳酸酯类树脂、橡胶质聚合体增强苯乙烯类树脂、聚亚苯基硫醚类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚缩醛类树脂、聚砜类树脂、多芳基化合物类树脂。

15 本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物的制造方法没有特别限定。例如, 可以将上述所列举的成分预先均匀混合, 然后供给单轴或多轴挤压机, 在 230 ~ 330 °C 熔融混合, 随后冷却、切粒这样来制造。

20 按照本发明制造的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物的成形加工法没有特别限定, 即可以采用注塑成形、中空成形、挤压成形、压片成形、滚压成形、冲压成形、层压成形、熔融浇铸法薄膜成形、纺丝等成形方法。

25 以下借助于实施例详细地说明本发明, 但本发明不限于这些实施例。此外, 以下除非特别加以指定, 否则“份”系指重量份, “%”系指重量%。

#### 【流动性评价方法】

30 所得到的粒状树脂组合物用热风干燥机在 140 °C 干燥 4 小时后, 按照 JIS K - 7210, 腔体设定温度 280 °C、预热时间 5 ~ 15 分, 测定 B 法流动 (熔体流量率)。

流动性评价条件 1: 预热时间 5 分

流动性评价条件 2: 预热时间 10 分

流动性评价条件 3: 预热时间 15 分

【物性评价方法】

5 所得到的树脂组合物用热风干燥机在 140℃ 干燥 4 小时后, 用 50t 注射成形机以圆筒温度 270℃、模具温度 120℃ 进行成形, 得到厚度 1/4 英寸 (宽 12mm, 长 127mm) 棒状试样、厚度 1/16 英寸 (宽 12mm, 长 127mm) 棒状试样、厚度 1/32 英寸 (宽 12mm, 长 127mm) 棒状试样、或 ASTM 1 号哑铃形试样, 用于以下物理性质测定。

〈阻燃性〉

10 用 1/16 英寸棒状试样或 1/32 英寸棒状试样, 按照 UL 94 中所记载的垂直燃烧试验法评价阻燃性。

〈抗张强度〉

按照 ASTM D - 638 进行哑铃形试样的抗张试验, 求出最大强度。

〈弯曲强度〉

15 按照 ASTM D - 790 进行 1/4 英寸棒状试样的弯曲试验, 求出最大强度。

〈耐湿热性〉

试样 (哑铃形或 1/4 英寸棒状) 在 121℃ 饱和加压水蒸汽下处理 30 小时或 40 小时, 然后评价其抗张强度或弯曲强度, 求出相对于处理前同样品的保持率。

20

$$\text{强度保持率} = \frac{\text{耐湿热性试验后的强度}}{\text{耐湿热性试验前的强度}} \times 100 (\%)$$

【成型体表面外观性的评价】

25

〈刚成形后的外观性〉

用目视法观察棒状试样和哑铃形试样的表面, 按以下基准判定评价。

○: 良好;

△: 光泽稍差或稍有粘性, 或一部分光泽不好或部分发粘;

×: 光泽不好或有粘性。

30

〈加热后的外观性〉

棒状试样和哑铃形试样在恒温于 150℃ 的热风循环式烘箱中加热 2 小时或 4 小时, 用目视法观察哑铃形试样的表面, 按以下基准判定评价。

加热后的外观性评价条件 1: 加热 2 小时

加热后的外观性评价条件 2: 加热 4 小时

○: 良好;

△: 光泽稍差、稍有粘性, 或一部分光泽不好、部分发粘, 或有少

5 许游离物(阻燃剂渗出物)出现;

×: 光泽不好、有粘性, 或有相当多白色游离物出现。

#### 【脱模性(高频率成形性)的评价】

进行 1/4 英寸厚棒状试样(宽 12mm, 长 127mm)的成形、评价能得到不被撞针打出陷坑、无变形、无形状崩溃、外观良好的成形体所需的最短冷却时间(秒)[临界冷却时间]。冷却时间越短, 表示高频率成形性越优异。此外, 成形是所得到的树脂组合物在 140℃干燥 4 小时以上, 然后用 50 t 注塑成形机以圆筒温度 300℃、模具温度 140℃或 120℃、注塑保压时间保持恒定、改变冷却时间这样进行的。

脱模性评价条件 1: 模具温度 140℃

15 脱模性评价条件 2: 模具温度 120℃

#### 【表面光泽性的评价】

所得到的树脂组合物在 140℃干燥 4 小时以上, 然后在 50 t 注塑成形机上以圆筒温度 270℃、模具温度 90℃模塑成平板(厚 2mm、长宽各 120mm), 用目视法观察表面的光泽, 按以下基准判定评价。

20 ○: 良好;

△: 光泽稍差, 或一部分光泽不好;

×: 光泽差。

#### 【成形时的变色性评价】

所得到的树脂组合物在 140℃干燥 4 小时以上, 然后用 150 t 注塑成形机, 以圆筒温度 290℃、模具温度 120℃、最大注塑速度的 20 ~ 80 % 为注塑速度, 模塑成厚 3mm 的平板(宽 150mm、长 120mm), 检查有无变色(变黄)。

#### 实施例、比较例和参考例中使用的化合物

(A) 作为聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂, 使用了下列化合物:

30 (A-1) 用二氧化锆作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.65 dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(1)

(A-2) 用二氧化锆作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.85 dl/g 的



聚对苯二甲酸乙二醇酯 (2)

(A-3) 用三氧化锡作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.65 dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)

5 (A-4) 用四丁醇钛单体作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.65 dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (4)

(A-5) 用二氧化锆作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.75 dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)

(A-6) 用二氧化锆作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.60 dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (6)

10 (A-7) 用三氧化锡作为聚合催化剂制造的特性粘度 0.75 dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (7)

(B) 作为卤素类阻燃剂, 使用了下列化合物:

(B-1) 溴代聚苯乙烯 (PIROCHECK 68PB: 日产铁有机化学公司制, 含溴率 68%)

15 (B-2) 软化点 (JIS K-7234 “环氧树脂软化点测试方法(环球法)”) 为 130 °C 的四溴双酚 A 型环氧树脂 (1) (平均聚合度约 3, 溴化率约 50%)

(B-3) 软化点 160 °C 的四溴双酚 A 型环氧树脂 (2) (平均聚合度约 6, 溴化率约 50%)

20 (B-4) 软化点 69 °C 的四溴双酚 A 型环氧树脂 (3) (平均聚合度约 0~1, 溴化率约 48%)

(B-5) 平均聚合度 12 以上、溴化率约 50%、软化点超过 200 °C 的溴代双酚 A 型苯氧树脂 (1)

25 (B-6) 平均聚合度约 52、溴化率约 50% 的四溴双酚 A 型苯氧树脂 (2)

(B-7) 平均聚合度约 16、溴化率约 50% 的四溴双酚 A 型苯氧树脂 (3)

(B-8) 平均聚合度约 2、溴化率约 50% 的四溴双酚 A 型苯氧树脂 (4)

30 (B-9) 平均聚合度约 600、含溴率约 68%、使聚苯乙烯溴化的卤代聚苯乙烯树脂 (2)

(B-10) 平均聚合度约 300、含溴率约 59%、使二溴苯乙烯聚

合的卤代聚苯乙烯树脂 ( 3 )

( B - 11 ) 平均聚合度约 16.4、含溴率约 52 %、环氧当量约 5250 的四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 4 )

( B - 12 ) 平均聚合度约 15.6、含溴率约 53 %、末端部分封闭、  
5 环氧当量约 55000 的四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 5 )

( B' ) 作为分子内有 2 个以上环氧基的卤素类阻燃剂, 使用了下列化合物:

( B' - 1 ) 溴化率约 50 %、环氧当量约 1810 的四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 9 )

10 ( B' - 2 ) 溴化率约 50 %、环氧当量约 2330 的四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 10 )

( B' - 3 ) 溴化率约 50 %、环氧当量约 3500 的四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 11 )

( B' - 4 ) 溴化率约 50 %、环氧当量约 5200 的四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 12 )  
15

( B' - 5 ) 溴化率约 50 %、末端环氧基封闭、不含有环氧基的溴代双酚 A 型苯氧树脂 ( 6 )

( C ) 作为环氧化合物、碳化二亚胺化合物, 使用了下列化合物:

( C - 1 ) 双酚 A 型环氧 ( EPIKOTE 828: 油化壳牌环氧公司制,  
20 环氧当量 189 ); 多官能环氧化合物 ( 1 )

( C - 2 ) ( 线型 ) 酚醛清漆型环氧 ( EPIKOTE 157S70: 油化壳牌环氧公司制, 环氧当量 210 ); 多官能环氧化合物 ( 2 )

( C - 3 ) 芳香族聚碳化二亚胺 ( STABXOL P: 拜耳公司制 )

( C - 4 ) 数均聚合度 2.7、含溴率约 52 %、环氧当量约 2250 的  
25 四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 5 )

( C - 5 ) 数均聚合度约 1.9、含溴率约 53 %、环氧当量约 1820 的四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 6 )

( C - 6 ) 数均聚合度约 1.0、含溴率约 50 %、环氧当量约 1250 的四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 7 )

30 ( C - 7 ) 数均聚合度约 0、含溴率约 20 %、环氧当量约 500 的溴代双酚 A 型环氧化合物 ( 8 )

( D ) 作为锑类化合物, 使用了下列化合物:

- (D - 1) 三氧化铋 (氧化铋 C: 住友金属矿山公司制)
- (D - 2) 铋酸钠 (Sunepock NA - 1070L: 日产化学公司制)
- (D - 3) 五氧化铋 (SANAFLAME AM: 横岐化学公司制)

(E) 作为增强填充剂, 使用了如下材料:

- 5 (E - 1) 玻璃纤维 (日本电气硝子公司制, T - 195 H/PS)
- (F) 作为无机化合物, 使用了如下物质:

(F - 1) 滑石粉 (MICROACE K - 1: 日本滑石粉公司制)

(F - 2) 云母 (A - 21S: 山口云母公司制)

(F - 3) 高岭土 (SATINTON NO. 5: Engelhard 公司制)

10 (F - 4) 硅灰石 (NYAD 325: NYCO 公司制)

(F - 5) 硅酸钙 (试剂)

(F - 6) 碳酸钙 (试剂)

此外, 作为抗氧剂, 使用了下列物质:

硫醚类抗氧剂; ADEKASTAB AO - 412S: 旭电化公司制

15 苯酚类抗氧剂; ADEKASTAB AO - 60: 旭电化公司制

进而, PTFE 系指聚四氟乙烯树脂 (POLYFLON F104: Daikin 工业公司制)

用以下方法得到了作为 (G) 结晶促进剂的聚酯 - 聚醚共聚物。

#### 【参考例 1】

20 用二氧化锆作为催化剂制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯低聚物 (对苯二甲酸乙二醇酯单元平均数约 5 ~ 8) 3500g、平均分子量约 1000 的双酚 A 的环氧丙烷加成聚合物 1500g、苯酚类抗氧剂 (ADEKASTAB AO - 60) 25g 投入 10 L 容积的高压釜 (日本耐压玻璃公司制) 中, 在氮气流下搅拌同时升温至 290 °C, 然后减压到 133Pa 以下。从达到 133Pa

25 以下算起搅拌 3 小时, 然后通氮使之回到常压, 使聚合终止, 得到共聚物 (1)。所得到的共聚物的特性粘度为 0.7 dl/g。

#### 【参考例 2】

聚对苯二甲酸 - 1,4 - 丁二醇酯 (特性粘度 0.9 dl/g: 钟纺公司制) 3500g、平均分子量约 1000 的双酚 A 的环氧乙烷加成聚合物 1500g、苯酚类抗氧剂 25g 投入 10 L 容积的高压釜 (日本耐压玻璃公司制) 中, 在氮气流下搅拌同时升温至 260 °C, 然后减压到 133Pa 以下。从达到 133Pa

30 以下算起搅拌 3 小时, 然后通氮使之回到常压, 使聚合终止, 得到共聚

物(2)。所得到的共聚物的特性粘度为 0.8 dl/g。

以上实施形态 1 所示的树脂组合物的实施例 1 ~ 22 和比较例 1 ~ 12 说明如下。

#### 实施例 1

5 将下列成分混合:

(A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯(1) 100 份(重量), 以此为  
准,

(B-1) 溴代聚苯乙烯 20 份,

(C-1) 多官能环氧化合物(1) 2 份,

10 (D-1) 三氧化铋 4 份,

进一步添加硫醚类抗氧化剂 0.3 份, 在超级混合机中搅拌后, 经漏斗投入圆筒温度设定在 260℃ 的日本制钢所(公司)制 TEX 44 带排气孔双轴(即双螺杆)挤压机中。此外, 经同挤压机的侧加料器投入(E-1)玻璃纤维 52 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 1 中。

15 实施例 2 ~ 8

按表 1 中所示组成, 与实施例 1 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 1 中。

#### 实施例 9

将下列成分混合:

20 (A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯(1) 100 份(重量), 以此为  
准,

(B-1) 溴代聚苯乙烯 20 份,

(C-1) 多官能环氧化合物(1) 2 份,

(D-1) 三氧化铋 4 份,

25 (F-1) 滑石粉 6 份,

进一步添加硫醚类抗氧化剂 0.3 份, 在超级混合机中搅拌后, 经漏斗投入圆筒温度设定在 260℃ 的日本制钢所(公司)制 TEX 44 带排气孔双轴挤压机中。此外, 经同挤压机的侧加料器投入(E-1)玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 2 中。

30 实施例 10 ~ 16

按表 2 中所示组成, 与实施例 1 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 2 中。为便于比较, 也列出了实施例 1 的评价结果。

比较例 1 ~ 12

除按表 3 和表 4 中所示比例混合外，与实施例 1 和 9 一样进行，得到树脂组合物。评价结果列于表 3 和表 4 中。

5 通过比较作为实施例的表 1 和 2 与作为比较例的表 3 和表 4 可以清楚，本发明的组合物在机械强度、耐湿热性、阻燃性的任何一方面都是优异的，此外，成形体的外观也是良好的。进而还表明，通过并用特定的无机化合物 (F)，在脱模性方面也是优异的。

实施例 17

混合下列成分：

10 (A - 1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量)，以此为准，

(B - 1) 溴代聚苯乙烯 20 份，

(C - 1) 多官能环氧化合物 (1) 2 份，

(D - 1) 三氧化铋 4 份，

15 (G) 共聚物 (1) 10 份，

进一步添加硫醚类抗氧化剂 0.3 份，在超级搅拌机中搅拌后，经漏斗投入圆筒温度设定在 260℃ 的日本制钢所 (公司) 制 TEX 44 带排气孔双轴挤压机中。此外，经同挤压机的侧加料器投入 (E - 1) 玻璃纤维 52 份，熔融挤压，得到树脂组合物。评价结果列于表 5 中。

20 实施例 18 ~ 22

按表 5 所示组成，与实施例 17 一样进行，得到树脂组合物。评价结果列于表 5 中。为便于比较，也列出了实施例 1 和 8 的评价结果。

从表 5 可见，通过添加共聚物 (1) 或 (2)，即使在使用低温模具成形的情况下，表面光泽也是良好的。

【表 1】

	实 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	-	-	-
(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	-	-	100	100	100
(B-1)PIROCHECK68PB	20	20	20	20	35	20	20	20
(C-1)EPIKOTE 828	2	-	3	-	2	2	2	-
(C-2)EPIKOTE 157S70	-	2	-	4	-	-	-	2
(D-1)三氧化铋	4	4	-	-	4	4	-	4
(D-2)铋酸钠	-	-	4	4	-	-	-	-
(D-3)五氧化铋	-	-	-	-	-	-	4	-
(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52	52	52	52
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	160	155	151	148	151	163	162	154
耐湿热性								
[30hr,抗张性](%)	76	81	75	85	74	79	77	86
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成型体表面外观性:								
刚成形后	○	○	○	○	○	○	○	○

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

【表 2】

	实 施 例								
	9	10	11	12	13	14	15	16	1
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	-	-	-	100
(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	-	-	100	100	100	-
(B-1)PIROCHECK68PB	20	20	20	20	30	20	20	20	20
(C-1)EPIKOTE 828	2	-	-	2	-	2	3	-	2
(C-2)EPIKOTE 157S70	-	2	3	-	2	-	-	2	-
(D-1)三氧化铋	4	4	-	4	-	4	4	-	4
(D-2)铋酸钠	-	-	4	-	-	-	-	-	-
(D-3)五氧化铋	-	-	-	-	5	-	-	5	-
(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50	50	50	52
(F-1)滑石粉	6	6	6	10	-	-	-	6	-
(F-2)云母	-	-	-	-	10	-	-	-	-
(F-3)高岭土	-	-	-	-	-	10	-	-	-
(F-4)硅灰石	-	-	-	-	-	-	10	-	-
硫醚类抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	159	153	148	156	149	152	150	151	160
耐湿热性	74	79	72	72	78	77	80	84	76
[30hr,抗张性](%)									
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成型体表面外观性:									
刚成形后	○	○	○	○	○	○	○	○	○
临界冷却时间 (秒)	12	13	12	10	14	14	13	14	23

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 3】

	比 较 例						
	1	2	3	4	5	6	7
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	100	100	100	100
(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	-	-	-	-
(B-1)PIROCHECK68PB	20	20	20	20	20	24	-
(C-1)EPIKOTE 828	2	-	3	-	24	2	3
(C-2)EPIKOTE 157S70	-	2	-	-	-	-	-
(D-1)三氧化铋	4	4	-	-	4	-	
(D-1)铋酸钠	-	-	4	4	-	-	-
(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52	52	52
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	156	155	151	126	不	158	166
耐湿热性							
[30hr,抗张性](%)	54	56	47	41	可	78	75
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	成	V-2	NOT-V
成型体表面外观性:							
刚成形后	○	○	○	△	形	△	△

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性



【表 4.】

	比 较 例				
	8	9	10	11	12
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	-	-
(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	100	100
(B-1)PIROCHECK68PB	20	24	20	20	20
(C-1)EPIKOTE 828	-	2	22	2	3
(D-1)三氧化铋	4	-	4	4	4
(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50
(F-1)滑石粉	6	6	10	6	-
(F-3)高岭土	-	-	-	-	10
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	127	155	不	152	146
耐湿热性					
[30hr,抗张性](%)	40	76	可	51	54
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-2	成	V-0	V-0
成型体表面外观性:					
刚成形后	△	△	形	○	○
临界冷却时间 (秒)	14	12		10	10

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 5】

	实 施 例							
	17	18	19	20	21	22	1	8
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	100	100	100
(B-1)PIROCHECK 68PB	20	20	20	20	20	30	20	20
(C-1)EPIKOTE 828	2	2	-	-	2	-	2	2
(C-2)EPIKOTE 157S70	-	-	2	2	-	2	-	-
(D-1)三氧化铋	4	4	4	4	4	4	4	4
(E-1)玻璃纤维	52	50	52	50	50	50	52	50
(F-1)滑石粉	-	6	-	6	10	-	-	6
共聚物 ( 1 )	10	10	10	20	10	-	-	-
共聚物 ( 2 )	-	-	-	-	-	10	-	-
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
表面光泽评价结果	△	○	○	○	○	○	×	×

上述实施形态 2 所示树脂组合物的实施例 23 ~ 40 和比较例 13 ~ 25 说明如下。

#### 实施例 23

混合下列成分:

5       ( A - 1 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 1 ) 100 份 ( 重量 ), 以此为  
准,

      ( B - 1 ) 溴代聚苯乙烯 24 份,

      ( C - 1 ) 芳香族聚碳化二亚胺 3 份,

      ( D - 1 ) 三氧化铋 6 份,

10   进一步添加硫醚类抗氧化剂 0.3 份, 在超级混合机中搅拌后, 经漏斗投入圆筒温度设定在 260 ℃ 的日本制钢所 ( 公司 ) 制 TEX 44 带排气孔双轴挤压机中。此外, 经同挤压机的侧加料器投入 ( E - 1 ) 玻璃纤维 52 份, 熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 6 中。

#### 实施例 24 ~ 29

15       按表 6 所示组成, 与实施例 23 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 6 中。

#### 实施例 30

混合下列成分:

20       ( A - 1 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 1 ) 100 份 ( 重量 ), 以此为  
准,

      ( B - 1 ) 溴代聚苯乙烯 24 份,

      ( C - 1 ) 芳香族聚碳化二亚胺 3 份,

      ( D - 1 ) 三氧化铋 6 份,

      ( F - 1 ) 滑石粉 6 份,

25   进一步添加硫醚类抗氧化剂 0.3 份, 在超级混合机中搅拌后, 经漏斗投入圆筒温度设定在 260 ℃ 的日本制钢所 ( 公司 ) 制 TEX 44 带排气孔双轴挤压机中。此外, 经同挤压机的侧加料器投入 ( E - 1 ) 玻璃纤维 50 份, 熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 7 中。

#### 实施例 31 ~ 35

30       按表 7 所示组成同实施例 30 一样进行得到树脂组合物。评价结果列于表 7 中。为便于比较, 也列出了实施例 23 的评价结果。

比较例 13 ~ 25

除按表 8 和表 9 所示比例混合外同实施例 23 和 30 一样进行，得到树脂组合物。评价结果列于表 8 和表 9 中。

5 比较作为实施例 23 ~ 29 的表 6 和作为比较例 13 ~ 19 的表 7，可以清楚地看出，本发明的组合物在机械强度、耐湿热性、阻燃性、流动性等任何一方面都是优异的，此外，其成形体的外观也是良好的。还可以看出，由于并用特定的无机化合物（F），在脱模性方面也是优异的。

实施例 36

混合下列成分：

10 （A - 1）聚对苯二甲酸乙二醇酯（1）100 份（重量），以此为准，

（B - 1）溴代聚苯乙烯 24 份，

（C - 1）芳香族聚碳化二亚胺 3 份，

（D - 1）三氧化铋 6 份，

15 （G）共聚物（1）10 份，

进一步添加硫醚类抗氧剂 0.3 份，在超级混合机中搅拌后，经漏斗投入圆筒温度设定在 260 °C 的日本制钢所（公司）制 TEX 44 带排气孔双轴挤压机中。此外，经同挤压机的侧加料器投入（E - 1）玻璃纤维 52 份，进行熔融挤压，得到树脂组合物。评价结果列于表 10 中。

20 实施例 37 ~ 40

按表 10 所示组成同实施例 36 一样进行，得到树脂组合物。评价结果列于表 10 中。为便于比较，也列出了实施例 23 和 30 的评价结果。

从表 10 可以看出，由于添加共聚物（1）和（2），即使在用低温模具成形的情况下，表面光泽也是良好的。

【表 6】

	实 施 例						
	23	24	25	26	27	28	29
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	-	-
(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	-	-	100	100
(B-1)PIROCHECK68PB	24	24	24	36	24	24	24
(C-3)聚碳化二亚胺	3	3	10	5	2	3	3
(D-1)三氧化铋	6	-	6	6	10	6	-
(D-2)铋酸钠	-	6	-	-	-	-	6
(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52	52	52
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	157	154	147	140	145	146	144
耐湿热性							
[30hr, 抗张性](%)	78	75	90	87	74	84	79
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
B 法流量(10-2cc/sec )	15	20	31	16	14	12	14
成型体表面外观:							
刚成形后	○	○	○	○	○	○	○

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 份

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

【表 7】

	实 施 例						
	30	31	32	33	34	35	23
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100				100
(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	100	100	100	-
(B-1)PIROCHECK68PB	24	24	24	24	24	24	24
(C-3)聚碳化二亚胺	3	3	6	3	3	3	3
(D-1)三氧化铋	6	-	6	6	6	-	6
(D-2)铋酸钠	-	6	-	-	-	6	-
(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50	52
(F-1)滑石粉	6	8	6	-	-	-	-
(F-2)云母	-	-	-	10	-	-	-
(F-3)高岭土	-	-	-	-	10	-	-
(F-4)硅灰石	-	-	-	-	-	10	-
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	151	151	144	147	146	145	157
耐湿热性[30hr, 抗张性](%)	74	71	84	80	82	79	78
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
B 法流量(10-2cc/sec )	15	19	24	12	12	14	15
临界冷却时间 ( 秒 )	10	10	10	14	15	15	22
成型体表面外观: 刚成形后	○	○	○	○	○	○	○

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

5 脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 8】

	比 较 例						
	13	14	15	16	17	18	19
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	100	100	100	100
(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	-	-	-	-
(B-1)PIROCHECK68PB	24	24	24	24	24	24	-
(C-3)聚碳化二亚胺	3	3	3	-	23	3	3
(D-1)三氧化铋	6	-	-	6	6	25	-
(D-2)铋酸钠	-	6	-	-	-	-	6
(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52	52	52
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	155	150	158	117	90	87	166
耐湿热性[30hr, 抗张性](%)	52	49	51	42	86	78	74
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	NOT-V
B 法流量(10-2cc/sec )	14	17	18	10	35	9	18
成型体表面外观: 刚成型后	○	○	△	×	×	×	○

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

5 成型体表面外观性: 刚成型后的外观性

【表 9】

	比 较 例					
	20	21	22	23	24	25
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	-	-	-
(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯	-	-	-	100	100	100
(B-1)PIROCHECK68PB	24	24	24	24	24	24
(C-3)聚碳化二亚胺	-	23	3	3	3	3
(D-1)三氧化铋	6	6	-	-	6	-
(D-2)铋酸钠	-	-	-	6	-	6
(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50
(F-1)滑石粉	6	6	6	-	-	-
(F-2)云母	-	-	-	10	-	-
(F-3)高岭土	-	-	-	-	10	-
(F-4)硅灰石	-	-	-	-	-	10
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗张强度(Mpa)	124	99	154	144	142	142
耐湿热性[30hr, 抗张性](%)	41	85	70	48	49	46
阻燃性(1/16 英寸)	V-0	V-1	V-2	V-0	V-0	V-0
B 法流量(10-2cc/sec)	12	24	19	12	10	12
临界冷却时间(秒)	16	12	12	12	14	12
成型体表面外观: 刚成形后	△	×	△	○	○	○

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

5 脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃



【表 10】

	实 施 例							
	36	37	38	39	40	23	30	
(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	100	100	
(B-1)PIROCHECK 68PB	24	24	24	24	24	24	24	
(C-3)聚碳化二亚胺	3	3	3	3	3	3	3	
(D-1)三氧化铋	6	6	6	6	6	6	6	
(E-1)玻璃纤维	52	50	50	50	50	52	50	
(F-1)滑石粉	-	6	6	6	-	-	6	
(F-2)云母	-	-	-	-	10	-	-	
(G)共聚物 ( 1 )	10	10	20	-	-	-	-	
(G)共聚物 ( 2 )	-	-	-	10	10	-	-	
硫醚类抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
表面光泽评价结果	Δ	○	○	○	○	×	×	

上述实施形态3所示树脂组合物的实施例41~46和比较例26~39

5 说明如下。

实施例41

(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯(1) 100份(重量), 以此为

(B-2)四溴双酚A型环氧树脂(1) 20份,

10 (C-1)多官能环氧化合物(1) 1份

(D-2)铋酸钠4份,

以及苯酚类抗氧剂0.35份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在260℃的带排气孔双轴挤压机(TEX44:日本制钢所(公司)制), 并在中途添加(E-1)玻璃纤维52份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表11中。

15

实施例42~45

按表11所示组成同实施例41一样进行得到树脂组合物。评价结果列于表11中。

#### 实施例 46

(A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为  
准,

(B-2) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (1) 20 份,

5 (C-1) 多官能环氧化合物 (1) 1 份

(D-2) 铈酸钠 4 份,

(F-1) 滑石粉 10 份

以及苯酚类抗氧剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260  
℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中  
10 途添加 (E-1) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评  
价结果列于表 12 中。

#### 实施例 47 ~ 52

按表 12 所示组成, 同实施例 46 一样进行, 得到树脂组合物。评价  
结果列于表 12 中。

15 比较例 26 ~ 30

按表 13 和 14 所示组成, 同实施例 41 和 46 一样进行, 得到树脂组  
合物。评价结果列于表 13 和 14 中。

比较作为实施例的表 11 ~ 12 和作为比较例的表 13 ~ 14, 可以清  
楚地看出, 本发明的组合物在阻燃性、机械强度、成形体外观方面均良  
20 好, 同时在耐湿热性方面优异, 还可以看出, 由于并用了特定的无机化  
合物, 在脱模性方面也是优异的。

#### 实施例 53

(A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为  
准,

25 (B-3) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (2) 20 份,

(C-1) 多官能环氧化合物 (1) 1.5 份

(D-1) 三氧化铈 (氧化铈 C: 住友金属矿山公司) 4 份,

(G) 共聚物 (1) 9 份,

以及苯酚类抗氧剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260  
30 ℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中  
途添加 (E-1) 玻璃纤维 52 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评  
价结果列于表 15 中。

#### 实施例 54 ~ 57

按表 15 所示组成同实施例 53 一样进行，得到树脂组合物。评价结果列于表 15 中。

5 可以看出，由于添加共聚物（1）或（2），即使在用低温模具成形的情况下，表面光泽也是良好的。

#### 实施例 58 ~ 60 和比较例 37 ~ 39

对实施例 43、48 和 55 得到的树脂组合物（实施例 58 ~ 60），以及从这些树脂组合物中除去了锑化合物和多官能环氧化合物（A）的树脂组合物（比较例 37 ~ 39），进行其成形时的变色性评价。

10 结果表明，实施例的树脂组合物直至注塑速度的 80 % 也几乎没有观察到变色，到 80 % 时只在出料口附近观察到有点儿变色（变黄），但比较例的树脂组合物在 40 % 时已经观察到变色，到 60 % 以上时以出料口为中心观察到几乎全面变色。

【表 11】

树脂组合物		实 施 例				
		41	42	43	44	45
配 合 组 成 （ 份 ）	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯					100
	(B-2)四溴双酚 A 环氧(1)	20				
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)		28	20	15	20
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	1.00		1.50	4.50	2.00
	(C-2)多官能环氧化合物(2)		0.75			
	(D-1)三氧化铋		3	4	8	4
	(D-2)铋酸钠	4				
	(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧剂		0.15		0.15	
	PTFE				0.15	
	阻燃性(UL-94)(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	抗张强度(Mpa)	152	149	159	152	158
	耐湿热性[40hr, 抗张性](%)	78	76	73	77	80
	成型体表面外观: 刚成形后	○	○	○	○	○

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

【表 12】

	树脂组合物	实施例							
		46	47	48	49	50	51	52	43
5	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯(1)	100	100	100	100	100	100		100
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯(2)							100	
	(B-1)四溴双酚 A 环氧(1)	20					28		
	(B-1)四溴双酚 A 环氧(2)		28	20	15	20		20	20
10	(C-1)多官能环氧化合物(1)	1.00		1.50	4.50	1.50	1.00	1.00	1.50
	(C-2)多官能环氧化合物(2)		0.75						
	(D-1)三氧化铋		3	4	8	4	4	4	4
	(D-2)铋酸钠	4							
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	40	50	52
	(F-1)滑石粉	10		10			10	10	
15	(F-2)云母		10				10		
	(F-3)高岭土				7				
	(F-4)硅酸钙					10			
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂		0.15		0.15			0.15	
	PTFE				0.15		0.15		
20	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	抗张强度(MPa)	156	158	164	162	157	149	172	156
	[40hr,抗张性](%) ;	77	77	72	78	71	70	81	73
	临界冷却时间 (sec)	19	20	16	22	21	15	25	42
	成型体表面外观: 刚成形后	○	○	○	○	○	○	○	○

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成形后的外观性

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 °C

【表 13】

比较树脂组合物		比 较 例				
		26	27	28	29	30
配 合 组 成 份	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯			100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100				
	(A-4)聚对苯二甲酸乙二醇酯		100			
	(B-2)四溴双酚 A 环氧(1)			65		
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)	20	20		20	20
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	1.50	1.50	1.00	1.50	23
	(D-1)三氧化铋	4	4			4
	(D-2)铋酸钠			4		
	(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	阻燃性(UL-94)(1/16 英寸)	V-0	V-0		V-2	
	抗张强度(Mpa)	155	156		152	
	耐湿热性[40hr, 抗张性](%)	45	40		74	
	成型体表面外观: 刚成型后	○	○		△	
				※		※

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成型后的外观性

※: 得不到成型体

【表 14】

比较树脂组合物		比 较 例					
		31	32	33	34	35	36
配 合 组 成 （ 份 ）	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯		100	100	100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100					
	(B-2)四溴双酚 A 环氧(1)		65				
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)	20		20	20	20	20
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	1.50	1.00	1.50	23	1.50	1.50
	(D-1)三氧化铋	4			4	4	4
	(D-2)铋酸钠		4				
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50
	(F-1)滑石粉	10	10	10	10		
	(F-2)云母					70	
	(F-6)碳酸钙						10
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	阻燃性(UL-94)(1/16 英寸)	V-0		V-2		V-0	V-0
	抗张强度(Mpa)	159		158		81	160
	耐湿热性[40hr, 抗张性](%)	46		73		55	74
	临界冷却时间(sec)	18		23		14	46
	成型体表面外观: 刚成型后	○		○		×	○
			※		※		

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观性: 刚成型后的外观性

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

※: 得不到成型体

【表 15】

树脂组合物		实 施 例						
		53	54	55	56	57	43	48
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	100	100
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)	20	20	20	20	20	20	20
	(D-1)三氧化锑	4	4	4	4	4	4	4
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	(E-1)玻璃纤维	52	52	50	50	50	52	50
	(F-1)滑石粉			10	6	10		10
	(G)共聚物(1)	9	18	9	12			
	(G)共聚物(2)					9		
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	表面光泽评价结果	△	○	○	○	○	×	×

上述实施形态 4 所示树脂组合物的实施例 61 ~ 77 和比较例 40 ~ 50 说明如下。

#### 5 实施例 61

(A - 1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为

(B - 2) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (1) 20 份,

(C - 3) 芳香族聚碳化二亚胺 2 份,

10 (D - 2) 锑酸钠 6 份,

以及苯酚类抗氧剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E - 1) 玻璃纤维 52 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 16 中。

#### 15 实施例 62 ~ 65

按表 16 所示组成, 同实施例 61 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 16 中。

#### 实施例 66

20 (A - 1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为



(B-2) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (1) 20 份,

(C-3) 芳香族聚碳化二亚胺 1 份,

(D-2) 铋酸钠 4 份,

(F-1) 滑石粉 10 份,

- 5 以及苯酚类抗氧化剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E-1) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 17 中。

实施例 67 ~ 72

- 10 按表 17 所示组成, 同实施例 66 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 17 中。为便于比较, 也列出了实施例 63 的评价结果。

比较例 40 ~ 50

按表 18 和 19 所示组成, 同实施例 61 和 66 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 18 和 19 中。

- 15 比较作为实施例的表 16 ~ 17 和作为比较例的表 18 ~ 19, 可以清楚地看出, 本发明组合物在阻燃性、机械强度、抑制阻燃剂渗出的成形体外观方面都是良好的, 耐湿热性也是优异的。此外, 通过并用特定的无机化合物, 脱模性方面也是优异的。

实施例 73

- 20 (A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为准,

(B-3) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (2) 20 份,

(C-3) 芳香族聚碳化二亚胺 1.50 份,

(D-1) 三氧化铋 4 份,

- 25 (G) 共聚物 (1) 9 份,

以及苯酚类抗氧化剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E-1) 玻璃纤维 52 份, 熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 20 中。

- 30 实施例 74 ~ 77

按表 20 所示组成, 同实施例 73 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 20 中。为便于比较, 也列出了实施例 63 和 68 的评价结果。

可以看出，通过添加共聚物（1）或（2），即使在使用低温模具成形的情况下，表面光泽也是良好的。

【表 16】

树脂组合物		实 施 例				
		61	62	63	64	65
配 合 组 成  (份)	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)	100	100	100	100	
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (2)					100
	(B-2)四溴双酚 A 环氧(1)	20				
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)		28	20	15	20
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	2.00	5.00	1.50	1.00	1.50
	(D-1)三氧化铋		4	4	8	4
	(D-2)铋酸钠	6				
	(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧剂		0.15		0.15	
	PTFE				0.15	
	B 法流量(10-2cc/sec)	20	18	20	22	17
	阻燃性(UL-94)(1/16 英寸)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	抗张强度(MPa)	158	162	163	165	167
	耐湿热性 [ 40hr, 抗张性 ] (%)	80	77	75	78	82
	成型体表面外观加热前	○	○	○	○	○
	成型体表面外观加热后(2hr)	○	○	○	○	○

5 B 法流量：流动性评价条件 1；预热时间 = 5 分

耐湿热性：试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观：加热后的外观性评价条件 1；加热 2 小时

【表 17】

	树脂组合物	实施例							
		66	67	68	69	70	71	72	63
5	配合组成 (份)	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)	100	100	100	100	100		100
		(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (2)						100	
		(B-2)四溴双酚 A 苯氧(1)	20			28			
		(B-3)四溴双酚 A 苯氧(2)		28	20	15	20	20	20
10		(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	1.00	5.00	1.50	1.00	2.00	1.00	1.50
		(D-1)三氧化铋		4	4	8	4	4	4
		(D-2)铋酸钠	4						
		(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	40	52
		(F-1)滑石粉	10		10		10	10	
		(F-2)云母		10			10		
15		(F-3)高岭土			7				
		(F-5)硅酸钙				10			
		苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		硫醚类抗氧化剂		0.15	0.15			0.15	
		PTFE			0.15	0.15			
20	B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)	22	22	21	23	20	25	18	20
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	抗张强度(MPa)	157	157	167	168	162	156	176	163
	耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)	78	79	75	80	76	73	82	75
	临界冷却时间 (sec)	18	19	17	20	22	15	24	40
	成形体表面外观: 加热前	○	○	○	○	○	○	○	○
25	成形体表面外观: 加热后:	○	○	○	○	○	△	○	○

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成形体表面外观: 加热后的外观性评价条件 1; 加热 2 小时

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 18】

比较树脂组合物		比 较 例				
		40	41	42	43	44
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)			100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)	100				
	(A-4)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (4)		100			
	(B-2)四溴双酚 A 环氧(1)			65		
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)	20	20		20	20
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	1.50	1.50	1.00	1.50	30
	(D-1)三氧化锡	4	4			4
	(D-2)锡酸钠			4		
	(E-1)玻璃纤维	52	52	52	52	52
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	B 法流量(10-2cc/sec)	19	19		8	40
	阻燃性(UL-94)(1/16 英寸)	V-0	V-0		V-2	V-1
	抗张强度(MPa)	156	157		157	76
	耐湿热性 [ 40hr, 抗张性 ] (%)	49	45		72	86
	成型体表面外观加热前	○	○		△	×
	成型体表面外观加热后(2hr)	○	○		×	×
				※		

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

成型体表面外观: 加热后的外观性评价条件 1; 加热 2 小时

※: 得不到成型体

【表 19】

比较树脂组合物		比 较 例					
		45	46	47	48	49	50
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)		100	100	100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)	100					
	(B-2)四溴双酚 A 环氧(1)		65				
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)	20		20	20	20	20
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	1.50	1.00	1.50	30	1.50	1.50
	(D-1)三氧化铋	4			4	4	4
	(D-2)铋酸钠		4				
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50
	(F-1)滑石粉	10	10	10	10		
	(F-2)云母					70	
	(F-6)碳酸钙						10
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	B 法流量(10-2cc/sec)	19		10	50	47	20
	阻燃性(UL-94)(1/16 英寸)	V-0		V-2	V-1	V-0	V-0
	抗张强度(MPa)	164		168	68	74	163
	耐湿热性 [ 40hr, 抗张性 ] (%)	50		75	86	53	75
	临界冷却时间(sec)	17		22	16	14	44
	成型体表面外观 加热前	○		○	×	×	○
	成型体表面外观 加热后(2hr)	○		△	×	×	○
		※					

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 抗张强度

5 成型体表面外观: 加热后的外观性评价条件 1; 加热 2 小时

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

※: 得不到成型体

【表 20】

树脂组合物		实 施 例							
		73	74	75	76	77	63	68	
配 合 组 成  (份)	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	100	100	100	100	100	100	
	(B-3)四溴双酚 A 环氧(2)	20	20	20	20	20	20	20	
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
	(D-1)三氧化铋	4	4	4	4	4	4	4	
	(E-1)玻璃纤维	52	52	50	50	50	52	50	
	(F-1)滑石粉			10	6	10		10	
	(G)共聚物(1)	9	18	9	12				
	(G)共聚物(2)					9			
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	
	表面光泽评价结果	△	○	○	○	○	×	×	

上述实施形态 5 所示树脂组合物的实施例 78 ~ 97 和比较例 50 ~ 60 说明如下。

#### 实施例 78

5 (A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为

(B-6) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 (2) 20 份

(C-1) 多官能环氧化合物 (1) 3 份,

(D-1) 三氧化铋 5 份,

10 以及苯酚类抗氧化剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E-1) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 21 中。

#### 实施例 79 ~ 82

15 按表 21 所示组成, 同实施例 78 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果也列于表 21 中。

#### 实施例 83

(A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为

20 (B-7) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 (3) 20 份

( C - 1 ) 多官能环氧化合物 ( 1 ) 3 份,

( D - 1 ) 三氧化铋 4 份,

( F - 1 ) 滑石粉 8 份

5 以及苯酚类抗氧剂 0.35 份预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260 ℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 22 中。

#### 实施例 84 ~ 89

10 按表 22 所示组成, 同实施例 83 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 22 中。

#### 比较例 51 ~ 61

按表 23 和 24 所示组成, 同实施例 78 和 83 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 23 和 24 中。

15 比较作为实施例的表 21 和 22 与作为比较例的表 23 和 24, 可以清楚地看出, 本发明组合物即使制成薄层成型体也都有很高的阻燃性, 机械强度也都很好, 同时耐湿热性也优异, 此外, 通过并用特定的无机化合物, 其脱模性也是优异的。

#### 实施例 90

20 ( A - 1 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 1 ) 100 份 ( 重量 ), 以此为

( B - 6 ) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 2 ) 20 份

( C - 1 ) 多官能环氧化合物 ( 1 ) 3 份,

( D - 1 ) 三氧化铋 5 份,

( G ) 共聚物 ( 1 ) 9 份,

25 以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 预先混合均匀后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260 ℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 25 中。

#### 实施例 91 ~ 94

30 按表 25 所示组成, 同实施例 90 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 25 中。可以看出, 通过添加共聚物 ( 1 ) 或 ( 2 ), 即使在使用低温模具成形的情况下, 表面光泽是良好的。

实施例 95 ~ 97 和比较例 62 ~ 64

实施例 78、85 和 92 得到的树脂组合物（实施例 95 ~ 97），以及这些树脂组合物中除去了铈化合物和多官能环氧化合物（1）的树脂组合物（比较例 62 ~ 64），进行成形时的变色性评价。

- 5 其结果是，实施例树脂组合物直至注塑速度的 80 % 都几乎没有出现变色，只是到 80 % 才在出料口附近才发现有点儿变色（变黄），反之，比较例树脂组合物到 40 % 就已经发生变色，到 60 % 以上则以出料口附近为中心几乎全面发生变色。



【表 21】

树脂组合物		实 施 例				
		78	79	80	81	82
配 合 组 成  (份)	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)	100	100	100	100	
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (2)					100
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	20	30	15		2
	(B-7)四溴双酚 A 苯氧(3)				20	
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	3		5	2	3
	(C-2)多官能环氧化合物(2)		1			
	(D-1)三氧化铋	5	5		5	5
	(D-2)铋酸钠			10		
	(E-1)玻璃纤维	53	53	53	53	53
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂		0.15	0.15		
	PTFE			0.20	0.20	
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	弯曲强度(MPa)	209	208	213	206	226
	耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)	72	70	74	75	78

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

【表 22】

树脂组合物		实 施 例							78
		83	84	85	86	87	88	89	
配 合 组 成  (份)	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)	100	100	100	100	100	100		100
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (2)							100	
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)		30	20	15	20		20	20
	(B-7)四溴双酚 A 苯氧(3)	20					30		
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	3		3	5		1	2	3
	(C-2)多官能环氧化合物(2)		2			2	1		
	(D-1)三氧化铋	4	4	4		4	4	4	5
	(D-2)铋酸钠				10				
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	40	50	53
	(F-1)滑石粉	8		8			10	10	
	(F-2)云母		10				10		
	(F-3)高岭土				5				
	(F-5)硅酸钙					12			
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂		0.15				0.15		
	PTFE				0.20				
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
阻燃性(UL-94) 1/32 英寸		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
弯曲强度(MPa)		217	206	217	216	218	206	229	209
耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)		74	70	72	76	70	70	79	72
临界冷却时间 (sec)		19	20	18	16	22	16	24	42

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 23】

比较树脂组合物		比 较 例				
		51	52	53	54	55
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)			100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)	100				
	(A-4)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (4)		100			
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	20	20	65	20	20
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	3	3	3	3	25
	(D-1)三氧化铋	5	5	5		5
	(E-1)玻璃纤维	53	53	53	53	53
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-2	
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	V-0	notV	
	弯曲强度(MPa)	210	209	119	206	
	耐湿热性 [40hr, 弯曲] (%)	44	43	70	72	
						※

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

※: 得不到成型体

【表 24】

比较树脂组合物		比 较 例					
		56	57	58	59	60	61
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)		100	100	100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)	100					
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	20	65	20	20	20	20
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	3	3	3	25	3	3
	(D-1)三氧化锑	4	4		4	4	4
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50
	(F-1)滑石粉	8	8	8	8		
	(F-2)云母					70	
	(F-6)碳酸钙						8
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-2		V-0	V-0
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	notV		V-0	V-0
	弯曲强度(MPa)	218	127	216		108	207
	耐湿热性 [ 40hr , 弯曲 ] (%)	43	69	67		52	70
	临界冷却时间(sec)	17	35	23		14	45

※

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 °C

※: 得不到成型体

【表 25】

树脂组合物		实 施 例						
		90	91	92	93	94	78	85
配 合 组 成 份 — ( 份 — )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯(1)	100	100	100	100	100	100	100
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	20	20	20	20	20	20	20
	(C-1)多官能环氧化合物(1)	3	3	3	3	3	3	3
	(D-1)三氧化锑	5	5	4	4	4	5	4
	(E-1)玻璃纤维	53	53	50	50	50	53	50
	(F-1)滑石粉			8	5	8		8
	(G)共聚物(1)	9	18	9	12			
	(G)共聚物(2)					9		
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
表面光泽评价结果		△	○	○	○	○	×	×

上述实施形态 6 所示树脂组合物的实施例 98 ~ 114 和比较例 65 ~ 75 说明如下。

#### 实施例 98

- 5 (A - 1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 1 ) 100 份 ( 重量 ) , 以此为  
准,  
( B - 6 ) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 2 ) 22 份  
( C - 3 ) 芳香族聚碳化二亚胺 3 份  
( D - 1 ) 三氧化锑 5 份,  
10 以及苯酚类抗氧化剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260  
℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44 : 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ) , 并在中  
途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评  
价结果列于表 26 中。

#### 实施例 99 ~ 102

- 15 按表 26 所示组成, 同实施例 98 一样进行, 得到树脂组合物。评价  
结果列于表 26 中。

#### 实施例 103

- ( A - 1 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 1 ) 100 份 ( 重量 ) , 以此为  
准,  
20 ( B - 6 ) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 2 ) 22 份

(C-3) 芳香族聚碳化二亚胺 3 份

(D-1) 三氧化铋 4 份,

(F-1) 滑石粉 8 份,

5 以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E-1) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 27 中。

#### 实施例 104 ~ 109

10 按表 27 所示组成, 同实施例 103 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 27 中。为便于比较, 也列出了实施例 98 的评价结果。

#### 比较例 65 ~ 75

按表 28 和 29 所示组成, 同实施例 98 和 103 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 28 和 29 中。

15 比较作为实施例的表 26 和 27 与作为比较例的表 28 和 29, 可以清楚地看出, 本发明组合物即使制成薄层成型体也都有高阻燃性、成形流动性、机械强度等方面也都是良好的, 同时耐湿热性优异, 此外, 通过并用特定的无机化合物, 其脱模性也是优异的。

#### 实施例 110

20 (A-1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1) 100 份 (重量), 以此为

(B-6) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 (2) 22 份

(C-3) 芳香族聚碳化二亚胺 3 份

(D-1) 三氧化铋 5 份,

(G) 共聚物 (1) 9 份

25 以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E-1) 玻璃纤维 53 份, 熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 30 中。

#### 实施例 111 ~ 114

30 按表 30 所示组成, 同实施例 110 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 30 中。为便于比较, 也列出了实施例 98 和 103 的评价结果。

可以看出, 通过添加共聚物 (1) 或 (2), 即使在用低温模具成

形的情况下，表面光泽也是良好的。

【表 26】

树脂组合物		实 施 例				
		98	99	100	101	102
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)	100	100	100	100	
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (2)					100
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	22	30	15		22
	(B-7)四溴双酚 A 苯氧(3)				22	
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	3	6	1.5	2	3
	(D-1)三氧化铋	5	5		5	5
	(D-2)铋酸钠			10		
	(E-1)玻璃纤维	53	53	53	53	53
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂		0.15		0.15	
	PTFE			0.15		
	B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)	21	17	27	24	16
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	弯曲强度(MPa)	207	206	211	202	225
	耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)	75	78	72	74	80

B 法流量：流动性评价条件 1；预热时间 = 5 分

耐湿热性：试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

【表 27】

5	树脂组合物	实施例							
		103	104	105	106	107	108	109	98
10	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯(1)	100	100	100	100	100	100		100
	(A-2)聚对苯二甲酸乙二醇酯(2)							100	
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	22	22		30	22		22	22
	(B-7)四溴双酚 A 苯氧(3)			22			16		
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	3	3	2	6	3	1.5	3	3
	(D-1)三氧化铋	4		4	4	4	8	4	5
	(D-2)铋酸钠		10						
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50	50	53
	(F-1)滑石粉	8		8			10	10	
	(F-2)云母		4				10		
15	(F-3)高岭土				10				
	(F-4)硅酸钙					12			
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂			0.15		0.15			
	PTFE					0.20			
20	B 法流量 ( $10^{-2}$ cc/sec)	22	23	22	23	20	26	18	21
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	弯曲强度(MPa)	216	221	215	205	216	211	228	207
	耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)	74	70	73	79	74	72	81	75
	临界冷却时间 (sec)	18	16	17	20	22	16	24	40

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

30 耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃



【表 28】

比较树脂组合物		比 较 例				
		65	66	67	68	69
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)			100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)	100				
	(A-4)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (4)		100			
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	22	22	65	22	22
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	3	3	3	3	30
	(D-1)三氧化锑	5	5	5		5
	(E-1)玻璃纤维	53	53	53	53	53
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)	20	20	3	12	34
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	V-0	notV	notV
	弯曲强度(MPa)	206	207	118	206	147
	耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)	49	45	75	72	86

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

【表 29】

比较树脂组合物		比 较 例					
		70	71	72	73	74	75
配 合 组 成  ( 份 )	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (1)		100	100	100	100	100
	(A-3)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (3)	100					
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	22	65	22	22	22	22
	(C-3)芳香族聚碳化二亚胺	3	3	3	30	3	3
	(D-1)三氧化铋	4	4		4	4	4
	(E-1)玻璃纤维	50	50	50	50	50	50
	(F-1)滑石粉	8	8	8	8		
	(F-2)云母					70	
	(F-6)碳酸钙						8
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)	21	5	14	40	50	20
	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-2	V-1	V-0	V-0
	阻燃性(UL-94) 1/32 英寸	V-0	V-0	notV	notV	V-0	V-0
	弯曲强度(MPa)	217	127	216	157	118	206
	耐湿热性 [ 40hr, 弯曲 ] (%)	47	72	70	85	54	75
	临界冷却时间 (sec)	17	35	27	16	14	42

B 法流量: 流动性评价条件 1; 预热时间 = 5 分

耐湿热性: 试验时间 = 40 小时、评价 = 弯曲强度

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 30】

树脂组合物		实 施 例							
		110	111	112	113	114		98	103
配 合 组 成 (份)	(A-1)聚对苯二甲酸乙二醇酯(1)	100	100	100	100	100		100	100
	(B-6)四溴双酚 A 苯氧(2)	22	22	22	22	22		22	22
	(C-1)芳香族聚碳化二亚胺	3	3	3	3	3		3	3
	(D-1)三氧化铋	5	5	4	4	4		5	4
	(E-1)玻璃纤维	53	53	50	50	50		53	50
	(F-1)滑石粉			8	5	8			8
	(G)共聚物(1)	9	18	9	12				
	(G)共聚物(2)					9			
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35		0.35	0.35
	表面光泽评价结果	△	○	○	○	○		×	×

上述实施形态 7 所示树脂组合物的实施例 115 ~ 129 和比较例 76 ~ 88 说明如下。

#### 5 实施例 115

(A - 5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5) 100 份 (重量), 以此为

(B - 9) 卤代聚苯乙烯树脂 (2) 8 份

(C - 4) 四溴双酚 A 型环氧化合物 (5) 10 份,

10 (D - 1) 三氧化铋 5 份,

以及硫醚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E - 1) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 31 中。

#### 15 实施例 116 ~ 120

按表 31 所示组成, 同实施例 115 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 31 中。

#### 实施例 121

20 (A - 5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5) 100 份 (重量), 以此为

( B - 9 ) 卤代聚苯乙烯树脂 ( 2 ) 8 份

( C - 4 ) 四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 5 ) 10 份,

( D - 1 ) 三氧化铋 5 份,

( F - 1 ) 滑石粉 10 份

- 5 以及硫醚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 32 中。

实施例 122 ~ 125

- 10 按表 32 所示组成, 同实施例 121 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 33 中。为便于比较, 也列出了实施例 115 的评价结果。

比较例 76 ~ 86

按表 33 和 34 所示组成, 同实施例 115 和 121 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 33 和 34 中。

- 15 比较作为实施例的表 31 和 32 与作为比较例的表 33 和 34, 可以清楚地看出, 本发明的组合物都是阻燃性优异、流动性大、抗张强度高、耐湿热性也优异, 而且即使在高温加热处理后也完全没有阻燃剂渗出, 即能提供外观性也优异的成型体。还可以看出, 通过并用特定的无机化合物, 其脱模性也是优异的。

- 20 实施例 126

( A - 5 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 5 ) 100 份 ( 重量 ), 以此为

( B - 9 ) 卤代聚苯乙烯树脂 ( 2 ) 8 份

( C - 4 ) 四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 5 ) 10 份,

- 25 ( D - 1 ) 三氧化铋 5 份,

( G ) 共聚物 ( 1 ) 9 份

- 以及硫醚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 35 中。

实施例 127 ~ 129

按表 35 所示组成, 同实施例 126 一样进行, 得到树脂组合物。评价

结果列于表 35 中。为便于比较, 也列出了实施例 115 和 121 的评价结果。

从表 35 可以看出, 通过添加共聚物 (1) 或 (2), 即使在用低温模具成形的情况下, 表面光泽也是良好的。

【表 31】

树脂组合物		实 施 例					
		115	116	117	118	119	120
配 合 组 成  ( 份 )	(A-5)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)	100	100	100	100	100	50
	(A-6)聚对苯二甲酸乙二醇酯 (6)						50
	(B-9)卤代聚苯乙烯树脂(2)	8			17.5		16
	(B-10)卤代聚苯乙烯树脂(3)		9	5		2	
	(C-4)卤代环氧化合物(5)	10				18	
	(C-5)卤代环氧化合物(6)		9	15			9
	(C-6)卤代环氧化合物(7)				7.5		
	(D-1)三氧化铋	5	5	5	5	6	4
	(D-3)五氧化铋						1
	(E-1)玻璃纤维	53	53	45	70	55	53
	硫醚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	苯酚类抗氧剂		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	PTFE			0.20	0.20	0.20	0.20
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		15	18	12	13	13	22
抗张强度(MPa)		155	151	150	168	157	151
耐湿热性 [ 30hr, 弯曲 ] (%)		71	67	73	66	66	70
成型体表面外观性; 加热后		○	○	○	○	○	○

5 B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

成型体表面外观性: 加热后的外观性评价条件 2; 加热时间 = 4 小时

【表 32】

树脂组合物		实 施 例					
		121	122	123	124	125	115
配 合 组 成 ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)	100	100	100	100		100
	A-6: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (6)					100	
	B-9: 卤代聚苯乙烯树脂(2)	8			6	9	9
	B-10: 卤代聚苯乙烯树脂(3)		9	16			
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	10			8	9	9
	C-5: 卤代环氧化合物(6)		9				
	C-6: 卤代环氧化合物(7)			7			
	D-1: 三氧化铋	5	5	6	4	5	5
	E-1: 玻璃纤维	50	50	30	45	50	53
	F-1: 滑石粉	10	10	15		10	
	F-2: 云母			15			
	F-3: 高岭土				5		
	硫醚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	苯酚类抗氧剂		0.15	0.15	0.15	0.15	
	PTFE			0.15	0.15	0.15	
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		16	19	14	23	23	15
抗张强度(MPa)		160	156	148	149	154	155
耐湿热性 [ 30hr, 弯曲 ] (%)		74	67	68	68	69	71
成型体表面外观性; 加热后		○	○	○	○	○	○
临界冷却时间(sec)		19	19	16	20	15	30

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

成型体表面外观性: 加热后的外观性评价条件 2; 加热时间 = 4 小时

5 脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 2; 模具温度 = 120 ℃

【表 33】

比较树脂组合物		比 较 例				
		76	77	78	79	80
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)		100	100	100	100
	A-7: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (7)	100				
	B-9: 卤代聚苯乙烯树脂(2)	8	20	8	9	
	B-10: 卤代聚苯乙烯树脂(3)					30
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	10		10		
	C-6: 卤代环氧化合物(7)					40
	C-7: 卤代环氧化合物(8)				65	
	D-1: 三氧化铋	5	5		5	5
	E-1: 玻璃纤维	53	53	53	53	60
硫醚类抗氧化剂		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
阻燃性(UL-94)-1/16 英寸		V-0	V-0	not V		
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		4	40	16		
抗张强度(MPa)		154	149	155		
成型体表面外观性; 加热后		△	○	△		
耐湿热性 [ 30hr, 弯曲 ] (%)		40	40	73		
					※	※

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

成型体表面外观性: 加热后的外观性评价条件 2; 加热时间 = 4 小时

5 ※: 得不到成型体

【表 34】

比较树脂组合物		比 较 例					
		81	82	83	84	85	86
配 合 组 成 ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)		100	100	100	100	100
	A-7: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (7)	100					
	B-9: 卤代聚苯乙烯树脂(2)	8	20	8	5	8	
	B-10: 卤代聚苯乙烯树脂(3)						
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	10		10		10	
	C-7: 卤代环氧化合物(8)				70		
	D-1: 三氧化锡	5	4		4	4	4
	E-1: 玻璃纤维	50	50	50	50	20	50
	F-1: 滑石粉	8	8	8	8		10
	F-2: 云母					70	
硫醚类抗氧剂		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	notV		V-0	notV
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		4	57	18		30	44
抗张强度(MPa)		157	148	155		118	155
耐湿热性 [ 30hr, 弯曲 ] (%)		40	42	68		50	40
成型体表面外观性; 加热后		△	○	△		○	○
临界冷却时间(sec)		20	18	19		15	20
		※					

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

成型体表面外观性: 加热后的外观性评价条件 2; 加热时间 = 4 小时

5 脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 2; 模具温度 = 120 ℃

※: 得不到成型体



【表 35】

树脂组合物		实 施 例					
		126	127	128	129	115	121
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)	100	100	100	100	100	100
	B-9: 卤代聚苯乙烯树脂(2)	8	9	9	9	8	8
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	10	11	11	11	10	10
	D-1: 三氧化铋	5	5	5	5	5	5
	E-1: 玻璃纤维	53	53	50	50	53	50
	F-1: 滑石粉			8	5		10
	G: 共聚物(1)	9	18	9			
	G: 共聚物(2)				9		
	硫醚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
表面光泽评价结果		△	○	○	○	×	×

上述实施形态 8 所示树脂组合物的实施例 130 ~ 144 和比较例 89 ~ 101 说明如下。

#### 5 实施例 130

(A - 5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5) 100 份 (重量), 以此为

准,

(B - 11) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 (4) 9 份,

(C - 4) 四溴双酚 A 型环氧化合物 (5) 9 份,

10 (D - 1) 三氧化铋 5 份,

以及苯酚类抗氧化剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E - 1) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 36 中。

#### 15 实施例 131 ~ 135

按表 36 所示组成, 同实施例 130 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 36 中。

#### 实施例 136

20 (A - 5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5) 100 份 (重量), 以此为

准,

- ( B - 11 ) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 4 ) 9 份,  
( C - 4 ) 四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 5 ) 9 份,  
( D - 1 ) 三氧化铋 5 份,  
( F - 1 ) 滑石粉 10 份

5 以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 37 中。

#### 实施例 137 ~ 140

10 按表 37 所示组成, 同实施例 136 一样进行, 得到树脂组合物, 评价结果列于表 37 中。为便于比较, 也列出了实施例 130 的评价结果。

#### 比较例 87 ~ 96

按表 38 和 39 所示组成, 同实施例 130 和 136 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 38 和 39 中。

15 比较作为实施例的表 36 和 37 与作为比较例的表 38 和 39, 可以清楚地看出, 本发明的组合物都是阻燃性优异、流动性大、抗张强度高, 而且耐湿热性也优异, 此外, 通过并用特定的无机化合物, 其脱模性也是优异的。

#### 实施例 141

20 ( A - 5 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 5 ) 100 份 ( 重量 ), 以此为准,

- ( B - 11 ) 四溴双酚 A 型苯氧树脂 ( 4 ) 9 份,  
( C - 4 ) 四溴双酚 A 型环氧化合物 ( 5 ) 9 份,  
( D - 1 ) 三氧化铋 5 份,

25 ( G ) 共聚物 ( 1 ) 9 份,

以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 53 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 40 中。

30 实施例 142 ~ 144

按表 40 所示组成, 同实施例 141 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 40 中。为便于比较, 也列出了实施例 130 和 136 的评价结果。

从表 40 可以看出, 通过添加共聚物 ( 1 ) 和 ( 2 ), 即使在用低温模具成形的情况下, 表面光泽也是良好的。

【表 36】

树脂组合物		实 施 例					
		130	131	132	133	134	135
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)	100	100	100	100	100	50
	A-6: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (6)						50
	B-11: 卤代苯氧树脂(4)	9			20		20
	B-12: 卤代苯氧树脂(5)		9	5		2	
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	9				18	
	C-5: 卤代环氧化合物(6)		9	15			5
	C-6: 卤代环氧化合物(7)				5		
	D-1: 三氧化铋	5	5	5	5	6	4
	D-2: 五氧化铋						1
	E-1: 玻璃纤维	53	53	45	70	55	53
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
PTFE				0.20	0.20	0.20	0.20
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		15	16	10	13	10	22
抗张强度(MPa)		153	152	150	165	158	148
耐湿热性 [ 30hr, 弯曲 ] (%)		70	68	74	66	66	69

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

5 耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

【表 37】

树脂组合物		实 施 例					
		136	137	138	139	140	130
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)	100	100	100	100		100
	A-6: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (6)					100	
	B-11: 卤代苯氧树脂(4)	9			6	9	9
	B-12: 卤代苯氧树脂(5)		9	18			
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	9			8	9	9
	C-5: 卤代环氧化合物(6)		9				
	C-6: 卤代环氧化合物(7)			5			
	D-1: 三氧化铋	5	5	6	4	5	5
	E-1: 玻璃纤维	50	50	30	45	50	53
	F-1: 滑石粉	10	10	15		10	
	F-2: 云母			15			
	F-3: 高岭土				5		
	苯酚类抗氧剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧剂		0.15	0.15	0.15	0.15	
	PTFE			0.15	0.15	0.15	
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		16	17	14	20	20	15
抗张强度(MPa)		158	157	140	148	155	153
耐湿热性[30hr, 弯曲](%)		74	68	67	69	70	70
临界冷却时间 (sec)		18	19	14	19	14	30

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 2; 模具温度 = 120 ℃

【表 38】

比较树脂组合物		比 较 例			
		87	88	89	90
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)		100	100	100
	A-7: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (7)	100			
	B-11: 卤代苯氧树脂(4)	9		9	
	B-12: 卤代苯氧树脂(5)		20		30
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	9		9	
	C-6: 卤代环氧化合物(7)				40
	D-1: 三氧化锑	5	5		5
	E-1: 玻璃纤维	53	53	53	60
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	notV	
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		3	49	17	
抗张强度(MPa)		154	148	155	
耐湿热性[30hr, 弯曲](%)		42	38	72	
					※

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

※: 得不到成型体

【表 39】

比较树脂组合物		比 较 例					
		91	92	93	94	95	96
配 合 组 成 ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)		100	100	100	100	100
	A-7: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (7)	100					
	B-11: 卤代苯氧树脂(4)	9		9	5	9	
	B-12: 卤代苯氧树脂(5)		20				
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	9		9		9	
	C-7: 卤代环氧化合物(8)				70		
	D-1: 三氧化锡	5	4		4	4	4
	E-1: 玻璃纤维	50	50	50	50	20	50
	F-1: 滑石粉	8	8	8	8		10
	F-2: 云母					70	
苯酚类抗氧化剂		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0	V-2		V-0	notV
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		3	56	18		28	
抗张强度(MPa)		155	147	156		118	155
耐湿热性[30hr, 弯曲](%)		43	40	70		52	40
临界冷却时间 (sec)		20	17	18		14	20
		※					

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 弯曲强度

脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 2; 模具温度 = 120 ℃

5 ※: 得不到成型体

【表 40】

树脂组合物		实 施 例					
		141	142	143	144	130	136
配 合 组 成  (份)	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)	100	100	100	100	100	100
	B-11: 卤代苯氧树脂(4)	9	10	10	10	9	9
	C-4: 卤代环氧化合物(5)	9	10	10	10	9	9
	D-1: 三氧化锑	5	5	5	5	5	5
	E-1: 玻璃纤维	53	53	50	50	53	50
	F-1: 滑石粉			8	5		10
	G: 共聚物(1)	9	18	9			
	G: 共聚物(2)				9		
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
表面光泽评价结果		△	○	○	○	×	×

上述实施形态9所示树脂组合物的实施例145～157和比较例102～112说明如下。

5 实施例 145

(A-5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5) 100 份 (重量), 以此为

(B'-1) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (9) 15 份,

(D-3) 五氧化锑 4 份,

10 以及苯酚类抗氧化剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260℃ 的带排气孔双轴挤压机 (TEX 44: 日本制钢所 (公司) 制), 并在中途添加 (E-1) 玻璃纤维 50 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价结果列于表 41 中。

实施例 146 ~ 154

15 按表 41 所示组成, 同实施例 145 一样进行, 得到树脂组合物。评价结果列于表 41 中。

实施例 155

(A-5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5) 100 份 (重量), 以此为

20 (B'-1) 四溴双酚 A 型环氧树脂 (9) 17 份,

( D - 1 ) 三氧化铋 4 份,

( F - 1 ) 滑石粉 6 份,

以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 预先干混后, 经漏斗供给圆筒温度设定在 260  
℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所 ( 公司 ) 制 ), 并在中  
途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 45 份, 进行熔融挤压, 得到树脂组合物。评价  
5 结果列于表 42 中。

实施例 156 ~ 164

按表 42 所示组成, 同实施例 155 一样进行, 得到树脂组合物。评价  
结果列于表 42 中。为便于比较, 也列出实施例 149 的评价结果。

10 比较例 97 ~ 111

按表 43 和 44 所示组成, 同实施例 145 和 155 一样进行, 得到树脂  
组合物。评价结果列于表 43 和 44 中。

比较作为实施例的表 41 ~ 42 和作为比较例的表 43 ~ 44, 可以清  
楚地看出, 本发明的组合物都是阻燃性、机械强度、耐湿热性、流动性  
15 优异的, 此外, 通过并用特定的无机化合物 ( F ), 其脱模性也是优异  
的。

实施例 165

( A - 5 ) 聚对苯二甲酸乙二醇酯 ( 5 ) 100 份 ( 重量 ), 以此为  
准,

20 ( B' - 1 ) 四溴双酚 A 型环氧树脂 ( 10 ) 22 份,

( D - 1 ) 三氧化铋 5 份,

( G ) 共聚物 ( 1 ) 9 份,

以及苯酚类抗氧剂 0.35 份, 硫醚类抗氧剂 0.15 份, 预先干混后, 经漏斗供  
给圆筒温度设定在 260 ℃ 的带排气孔双轴挤压机 ( TEX 44: 日本制钢所  
25 ( 公司 ) 制 ), 并在中途添加 ( E - 1 ) 玻璃纤维 60 份, 进行熔融挤压,  
得到树脂组合物。评价结果列于表 45 中。

实施例 166 ~ 170

按表 45 所示组成, 同实施例 165 一样进行, 得到树脂组合物。评价  
结果列于表 45 中。为便于比较, 也列出了实施例 146 和 161 的评价结果。

30 从表 45 可以看出, 通过添加共聚物 ( 1 ) 和 ( 2 ), 即使在用低温  
模具成形的情况下, 其表面光泽也是良好的。



【表 41】

5	树脂组合物	实施例									
		145	146	147	148	149	150	151	152	153	154
10	A-5: 聚对苯二甲酸乙二 醇酯 (5)	100	100	50	50		100	100	50	50	
	A-6: 聚对苯二甲酸乙二 醇酯 (6)			50	50	100			50	50	100
	B'1: 卤代环氧(9)	15		15	10						
	配 B'2: 卤代环氧(10)		22		12	22					
	合 B'3: 卤代环氧(11)						15		15	10	
	组 B'4: 卤代环氧 (12)							22		12	22
	成 D-1: 三氧化铋		5	4	5	5	4	5	4	5	5
	D-3:五氧化铋	4					1				
	E-1: 玻璃纤维	50	60	50	60	60	50	60	50	60	60
	( 苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
20	份 硫醚类抗氧化剂	0.15	0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15	0.15
	PTFE		0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15	
25	阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	抗张强度(MPa)	47	157	161	155	151	149	155	160	157	152
	耐湿热性[30hr, 抗张性](%)	69	71	82	77	72	66	69	75	71	70
	B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)	20	14	10	12	19	22	21	17	19	22

30 耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

【表 42】

5	树脂组合物		实施例											
			155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	149	
10	配合组成 (份)	A-5:聚对苯二甲酸乙二醇酯(5)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		A-6:聚对苯二甲酸乙二醇酯(6)												22
		B'1: 卤代环氧(9)	17											
		B'2: 卤代环氧(10)		25	25	25	25						5	
		B'3: 卤代环氧(11)						17						
		B'4: 卤代环氧(12)							25	25	25	25		
		D-1: 三氧化铋	4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	60	
		E-1: 玻璃纤维	45	50	50	50	50	45	50	50	50	50		
		F-1: 滑石粉	6	10	15			6	10	15				
		F-2: 云母				10					10		0.35	
F-3: 高岭土					10				10					
苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35				
15	(份)	硫醚类抗氧化剂			0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15	0.15	
		PTFE			0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15	0.15	
		阻燃性(UL-94) 1/16 英寸	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
20		抗张强度(MPa)	157	155	149	152	146	158	155	150	151	146	151	
		耐湿热性[30hr, 抗张性](%)	74	72	69	70	72	67	71	68	67	66	72	
		临界冷却时间(sec)	16	14	13	15	15	15	14	13	15	15	26	
		B 法流量(10 <sup>-2</sup> cc/sec)	11	13	15	13	11	18	21	21	19	19	19	

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

25 脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

【表 43】

比较树脂组合物		比较例								
		97	98	99	100	101	102	103	104	105
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(5)		100	100	100	100		100	100	100
	A-7: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(7)	100					100			
	B'1: 卤代环氧(9)	15		70	0.8	15				
	B'3: 卤代环氧(11)						15	75	0.8	15
	B'5: 溴代苯氧(6)		15							
	D-1: 三氧化铋	4	4	7	4		4	7	4	
	E-1: 玻璃纤维	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
硫醚类抗氧化剂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
PTFE	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0		notV	V-2	V-0		notV	V-2
抗张强度(MPa)		155	145		144	153	157		143	154
耐湿热性[30hr, 抗张性](%)		50	42		42	77	50		40	70
B 法 流量(10 <sup>-2</sup> cc/sec)		1.1	25	0.1	23	17	2.2	1.3	29	20
				※					※	

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

※: 得不到成型体

【表 44】

比较树脂组合物		比 较 例					
		106	107	108	109	110	111
配 合 组 成  ( 份 )	A-5: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (5)		100	100		100	100
	A-7: 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (7)	100			100		
	B'1: 卤代环氧(9)	17	17	70			
	B'3: 卤代环氧(11)				17	17	75
	D-1: 三氧化锑	4	4	4	4	4	4
	E-1: 玻璃纤维	45	45	45	45	45	45
	F-1: 滑石粉	6		6	6		6
	F-2: 云母		65			65	
苯酚类抗氧化剂		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
阻燃性(UL-94) 1/16 英寸		V-0	V-0		V-0	V-0	
抗张强度(MPa)		157	96		158	99	
耐湿热性[30hr, 抗张性](%)		46	54		44	50	
临界冷却时间 (sec)		18	13		18	13	
B 法流量( $10^{-2}$ cc/sec)		1.2	6.7	0.1	1.9	8	1.0
				※			※

耐湿热性: 试验时间 = 30 小时、评价 = 抗张强度

B 法流量: 流动性评价条件 3; 预热时间 = 15 分

5 脱模性「临界冷却时间」: 脱模性评价条件 1; 模具温度 = 140 ℃

※: 得不到成型体

【表 45】

树脂组合物		实 施 例							
		165	166	167	168	169	170	146	161
配 合 组 成  (份)	A-5: 聚对苯二甲酸乙 二醇酯 (5)	100	100		100	100		100	100
	A-6: 聚对苯二甲酸乙 二醇酯 (6)			100			100		
	B'2: 卤代环氧(10)	22	25	22				22	
	B'4: 卤代环氧(12)				22	25	22		25
	D-1: 三氧化锑	5	5	5	5	5	5	5	5
	E-1: 玻璃纤维	60	50	50	60	50	50	60	50
	F-1: 滑石粉		10	10		10	10		10
	G: 共聚物(1)	9	18	9	9	18	9		
	G: 共聚物(2)			9			9		
	苯酚类抗氧化剂	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫醚类抗氧化剂	0.15			0.15			0.15	
表面光泽评价结果		△	○	○	△	○	○	×	×

产业上利用的可能性

- 5 如上所述, 本发明的阻燃性聚对苯二甲酸乙二醇酯类树脂组合物在阻燃性、机械强度方面优异, 同时耐湿热性也优异。此外, 通过添加特定的无机化合物或结晶促进剂, 其脱模性也优异, 有可能实现高频率成形。